

Resíduos agroindustriais como fonte de sílica para a produção de nanopartículas de sílica

Eva Filipa da Silva Correia

Mestrado em Química

Departamento de Química e Bioquímica

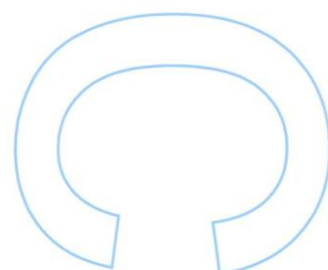
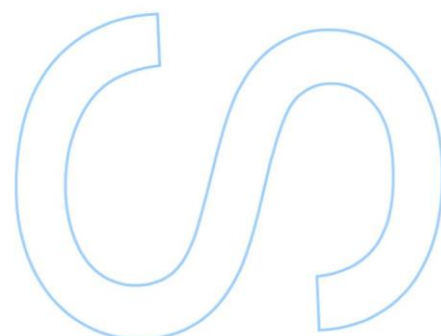
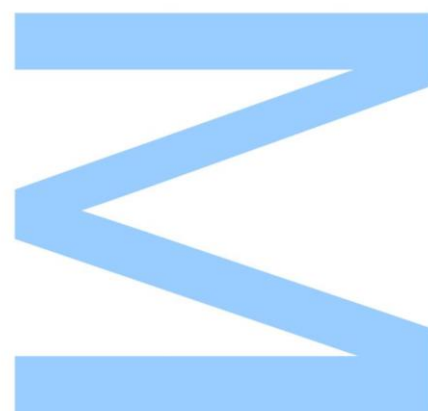
2015

Orientador

Doutora Carla Joana Silva, Gestora de I&D da área de *Functional Materials and Solutions*, CeNTI

Coorientador

Professora Doutora Ana Cristina Freire, Professora Catedrática, FCUP

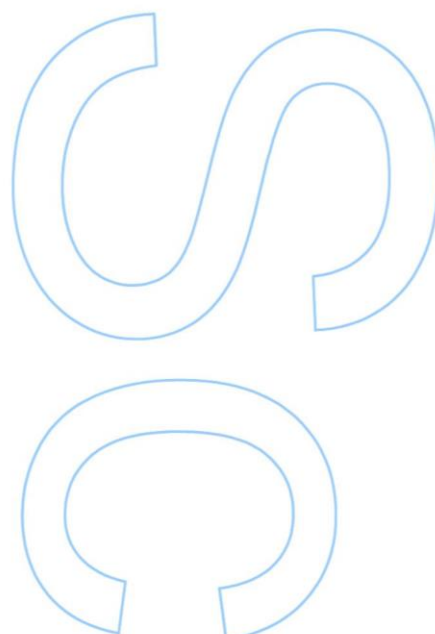
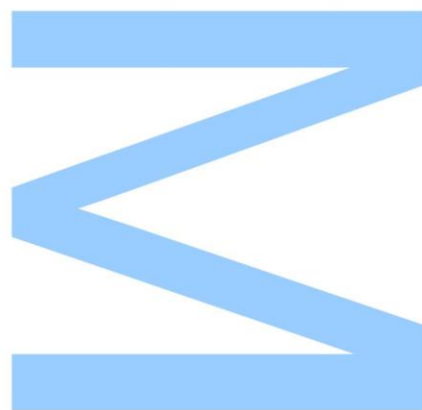




Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



Aos meus Pais

Agradecimentos

Os meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que colaboram e contribuíram na realização da minha tese de Mestrado:

Ao Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto por me ter acolhido como estudante de Química durante os últimos cinco anos e, por ter permitido a realização desta tese de Mestrado em contexto empresarial.

Ao CeNTI, na pessoa do seu diretor, Engenheiro António Braz Costa pela possibilidade de realização do presente trabalho.

À Doutora Carla Silva, minha orientadora no CeNTI, pela orientação, por colocar todos os meios à disposição para a realização deste trabalho, e pelas correções e sugestões dadas durante a tese.

À Professora Doutora Ana Cristina Freire, minha coorientadora da Faculdade, pela orientação, apoio, disponibilidade, conhecimento transmitido, inclusive durante o percurso académico, correções e sugestões feitas durante a tese.

Ao Professor Doutor José Luís Figueiredo, Diretor do Laboratório de Catálise e Materiais no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (LCM), pela utilização da instrumentação para medição de isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto.

Ao CITEVE, em especial ao Engenheiro José Morgado, por me ter facilitado o acesso aos equipamentos para a realização dos ensaios de avaliação das propriedades de hidro/oleofobicidade.

À Doutora Salomé Soares, do LCM, por todo o apoio demonstrado, disponibilidade e conhecimento transmitido durante a realização ensaios das isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto.

À Daniela Silva e ao Rui Rocha, técnicos do CEMUP, por todo o empenho e profissionalismo demonstrado durante as sessões de SEM-EDS.

À Bruna Moura, Anabela Carvalho e a Regina Malgueiro, colegas do CeNTI, pela enorme disponibilidade na realização dos ensaios termogravimétricos.

À Manuela Marques, técnica de análise elementar no departamento de Química da Universidade de Aveiro.

À Andreia Monteiro por ter acredito que tinha o perfil indicado para enfrentar este desafio, por todo apoio e dedicação ao longo do projeto e, ainda, à Diana Azevedo pelos bons conselhos e todo o apoio demonstrado, imprescindível na reta final deste trabalho.

E, porque os últimos são sempre os primeiros, o meu profundo agradecimento e reconhecimento àqueles que acreditaram sempre que eu pudesse chegar tão longe; OBRIGADA Pai, Mãe e Irmã. Pai e Mãe, se não fosse todo o vosso esforço e coragem ao longo destes anos nunca seria possível chegar tão longe. Obrigada Irmã, companheira de todos os momentos, agradeço o teu apoio incondicional, és a MELHOR!

Agradeço, de igual forma aos colegas que estagiaram comigo, pela alegria e boa disposição, e pelos momentos muito animados durante todo o estágio, Obrigada. E, claro aos meus amigos de longa data, que me acompanham desde sempre, agradeço-vos pelos momentos muito bem passados, alegrias, tristezas e experiências partilhadas.

Resumo

Os resíduos agroindustriais são subprodutos que resultam do processamento de culturas energéticas (biomassa). A sua incineração resulta num sólido residual, designado por cinzas que, devido à sua desvalorização e baixo valor são depositados em aterros sanitários. Uma gestão inadequada destes resíduos levanta questões sérias relacionadas com o crescente impacto na saúde humana e no meio-ambiente. O incentivo a uma recuperação ambientalmente racional e sustentável de resíduos pode ser uma solução para este problema.

Aliar áreas como a Química dos Materiais e a Nanotecnologia no reaproveitamento de resíduos agroindustriais e os seus subprodutos pode ter um contributo fundamental na inovação e desenvolvimento de novos métodos e produtos sustentáveis que possam, futuramente, competir no mercado.

A casca de arroz é um exemplo de um resíduo agroindustrial barato, abundante e biodegradável, cujo componente inorgânico maioritário é a sílica.

O trabalho descrito neste relatório teve como objetivo o desenvolvimento de metodologias simples na obtenção de sílica de valor acrescentado para síntese de nanopartículas de sílica a partir da casca de arroz. Inicialmente, procedeu-se à recuperação de sílica usando duas metodologias. A primeira consistiu numa lavagem ácida, seguida de tratamento térmico em atmosfera de ar, e a segunda metodologia numa adaptação do método sol-gel. A caracterização por Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada (FTIR-ATR), Microscopia eletrónica de varrimento e Microanálise de Raios-X (SEM-EDS) e isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a -196 °C permitiram verificar a obtenção de nanopartículas de sílica, com uma área superficial específica de 30-244 m²/g, volume de poro de 0,120-0,349 cm³/g e predominantemente mesoporosas com um diâmetro médio do poro ~4,6-6,1 nm.

Seguiu-se uma abordagem para tentar modificar as propriedades texturais das nanopartículas de sílica utilizando-se o tensioativo catiónico, cloreto de hexadeciltrimetilamónio (CTAC). A partir da técnica de FTIR-ATR e análise termogravimétrica (TGA) foi possível verificar a remoção completa do tensioativo, e pelas técnicas de SEM-EDS e isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto verificar a alteração nas propriedades texturais das nanopartículas de sílica com área superficial específica de 196-497 m²/g, volume de poro 0,268-0,497 cm³/g e diâmetro médio do poro, aproximadamente, 3,5-3,8 nm.

Posteriormente, funcionalizaram-se as nanopartículas de sílica com um organossilano de cadeia fluoroalquilo através dos métodos de *post-grafting* e co-

condensação com o intuito de introduzir propriedades hidro/oleofóbicas. A modificação química da superfície da sílica com o organossilano tridecafluorooctiltrietoxissilano (F_{13} TES) foi verificada a partir das técnicas de FTIR-ATR e TGA.

O grau de hidro/oleofobicidade nestes materiais de sílica obtidos foi avaliado através da medição do ângulo de contacto. A avaliação permitiu verificar que os materiais de sílica apresentaram propriedades quase superhidrofóbicas ($\sim 127^\circ$) e quase oleofóbicas (77°), sendo que um dos materiais de sílica apresentou superhidrofobicidade ($>150^\circ$).

Palavras-chave: resíduo agroindustrial, nanopartículas de sílica mesoporosas, *post-grafting*, co-condensação, hidro-oleofobicidade

Abstract

The agro-industry wastes are byproducts resultant from the procedure of energetic crops (biomass). Their incineration provides a solid waste named ashes, which can be thrown away in disposals because of their low added value. An incorrect management of these wastes could bring serious questions about human health and environment issues. A possible solution for this problem is an encouragement to a sustainable and rational environment recovery of these wastes.

A cooperation between chemistry of materials and nanotechnology are an important contribute to innovation and development of new methods and sustainable products of agro-industry wastes and byproducts that can eventually compete in the market.

The rice husk is an example of cheap, abundant and biodegradable agro-industry waste that is rich in silica, its inorganic component majority.

The purpose of this work was to develop simple methodologies to obtain added value in the synthesis of silica nanoparticles through rice husk. Initially, silica recovery was performed using two methodologies. The first one consisted in acid washing followed by thermal treatment in air and the second one consisted in using sol-gel method. The characterization achieved by Fourier transform infrared spectroscopy by attenuated total reflectance (FTIR-ATR), Scanning electron microscopy and energy dispersive spectrometry (SEM-EDS) and nitrogen adsorption-desorption at $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ allowed to confirm the presence of silica nanoparticles, and possessed specific areas between $30\text{-}244\text{ m}^2/\text{g}$, pore volume between $0.120\text{-}0.349\text{ cm}^3/\text{g}$ and a predominantly mesostructure with an average diameter between $\sim 4.6\text{-}6.1\text{ nm}$.

Another approach was followed to modify the textural properties of the silica nanoparticles using the cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium chloride (CTAC). From the FTIR-ATR and thermogravimetric analysis (TGA) it was verified the complete removal of surfactant; SEM-EDS and nitrogen adsorption-desorption confirmed the slightly change in the textural properties of the silica nanoparticles leading to specific surface area of $198\text{-}497\text{ m}^2/\text{g}$, pore volume from $0.268\text{ to }0.497\text{ cm}^3/\text{g}$ and an average pore diameter of approximately $3.5\text{-}3.8\text{ nm}$.

Furthermore, functionalization of silica nanoparticles with fluoroalkyl organosilane (F_{13}TES) through post-grafting e co-condensation methods, allowed the introduction of hydro/oleophobicity properties. The confirmation of surface chemistry modification by F_{13}TES was achieved by FTIR-ATR and TGA. The hydro/oleophobicity properties were evaluated by contact angle measurements. The obtained silica materials revealed

almost superhydrophobicity ($\sim 127^\circ$) and almost oleophobicity ($\sim 77^\circ$) properties, and one of them showed superhydrophobicity ($>150^\circ$).

Keywords: agro-industrial waste, mesoporous silica nanoparticles, post-grafting, co-condensation, hydro-oleophobicity

Índice

Agradecimentos	iv
Resumo	vi
Abstract	viii
Índice	x
Índice de Figuras	xii
Índice de Tabelas	xv
Notação e glossário	xvi
Apresentação da entidade acolhedora.....	xviii
Objetivos do trabalho	xix
Organização do relatório.....	xix
1. Introdução	2
1.1. Biomassa	2
1.2. Resíduos agroindustriais.....	3
1.2.1. Casca de arroz.....	5
1.2.2. Recuperação de sílica a partir da casca de arroz.....	5
1.3. Outros resíduos agroindustriais.....	8
1.4. Fontes de sílica tradicionais	9
1.4.1. Sílica coloidal	10
1.4.2. Nanopartículas de sílica	11
1.5. Método de preparação convencional.....	12
1.6. Aplicações das nanopartículas de sílica	16
1.6.1. Superhidrofobicidade	16
1.6.2. Superoleofobicidade	18
2. Técnicas de caracterização e avaliação	20
2.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada.....	20
2.2. Análise termogravimétrica	21
2.3. Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto	22
2.4. Microscopia eletrónica de varrimento com Microanálise de Raios-X	25
2.5. Avaliação das propriedades de repelência à água e ao óleo.....	27
3. Parte experimental	30
3.1. Reagentes e solventes.....	30
3.2. Instrumentação e procedimentos usados na preparação e caracterização dos materiais de sílica	30
3.3. Preparação dos materiais de sílica.....	31

Parte 1 – Recuperação da sílica a partir da casca de arroz.....	32
3.3.1. Metodologia 1 – Recuperação em meio ácido.....	32
3.3.2. Metodologia 2 – Recuperação em meio básico.....	32
Parte 2 – Modificação das propriedades texturais	34
3.3.3. Metodologia 3	34
3.3.4. Metodologia 4	34
Parte 3 – Funcionalização com organossilano	35
3.3.5. Método <i>post-grafting</i>	35
3.3.6. Método co-condensação	36
4. Resultados e discussão	38
4.1. Composição e morfologia da casca de arroz.....	38
4.2. Recuperação da sílica a partir da casca de arroz.....	42
4.2.1. Pré-tratamento da casca de arroz	43
4.2.2. Análise termogravimétrica	43
4.2.3. Caracterização por FTIR-ATR.....	48
4.3. Caracterização dos materiais de sílica	50
4.3.1. Caracterização por FTIR-ATR.....	50
4.3.2. Caracterização por isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto.....	52
4.3.3. Caracterização por SEM-EDS.....	54
4.4. Caracterização dos materiais de sílica após modificação textural e funcionalização	56
4.4.1. Caracterização por FTIR-ATR.....	56
4.4.2. Caracterização por análise termogravimétrica	59
4.4.3. Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto	64
4.4.4. Caracterização por SEM-EDS.....	66
5. Avaliação das propriedades de repelência à água e ao óleo.....	69
6. Considerações finais	73
Referências bibliográficas	75

Índice de Figuras

Figura 1 – Esquema representativo com as principais abordagens usadas na recuperação de SiO_2 a partir da casca de arroz.....	7
Figura 2 – Formação de sóis, géis e pós de sílica por condensação-polimerização dos monómeros de ácido ortosilícico, $\text{Si}(\text{OH})_4$, seguido de agregação ou aglutinação e, secagem. Em meio básico (pH 7-10) as partículas coloidais crescem em tamanho e diminuem em número (sóis); enquanto em meio ácido e na presença de sais, as partículas coloidais agregam-se em redes tridimensionais e formam géis (reproduzido de ⁶⁰).....	10
Figura 3 – Representação esquemática de uma partícula coloidal de sílica em duas dimensões, a qual demonstra um poro (a), um grupo siloxano (b), um grupo silanol isolado (c), silanóis geminais (d) e silanóis vicinais (e) (adaptado de ⁶⁰).....	11
Figura 4 – Representação esquemática da influência de diferentes parâmetros de reação no tamanho das partículas de sílica monodispersas preparadas pelo método Stöber (adaptado de ⁶¹).	12
Figura 5 – Representação esquemática da formação de oligómeros que se transformam em polímeros reticulados e em seguida, partículas coloidais com dimensões micrométricas que constituem um sol (adaptado de ⁶³).....	14
Figura 6 – Esquema representativo das estruturas dos materiais a) MCM-41, b) MCM-48 e c) MCM-50 (reproduzido de ⁶⁷).....	15
Figura 7 – Imagem de SEM da superfície hidrofóbica da folha de Lótus. As saliências correspondem aos pequenos cristais de cera presentes no topo da estrutura hierárquica (adaptado de ⁸⁷).....	17
Figura 8 – Ilustração de uma secção transversal de uma gota líquida sobre uma superfície sólida e plana com o ângulo de contato (θ). Classificação do nível de hidro/oleofobicidade segundo o valor do ângulo de contacto.	17
Figura 9 – Tipos de isotérmicas de adsorção física (a) e tipos de curvas com histerese (b) (reproduzido de ¹⁰⁵).	23
Figura 10 – Tipos de radiação emitida por uma amostra quando submetida a um feixe de eletrões (adaptado de ¹⁰⁸).	26
Figura 11 – Representação esquemática do ângulo de contacto formado entre a gota líquida e a superfície sólida, lisa e homogénea (adaptado de ¹¹⁰).	27
Figura 12 – A tensão superficial é causada pelo desequilíbrio de forças do líquido na superfície (reproduzido de ⁸⁸).....	28
Figura 13 – Esquema ilustrativo do procedimento global de recuperação de sílica a partir da casca de arroz.	33

Figura 14 – Esquema ilustrativo da preparação de nanopartículas de sílica mesoporosas.	35
Figura 15 – Espectro de FTIR-ATR da casca de arroz.....	38
Figura 16 – Espectro de FTIR-ATR da casca de arroz ampliado no intervalo entre 2000 e 650 cm^{-1}	39
Figura 17 – Micrografias de SEM obtida em modo de eletrões secundários (SE) da casca de arroz: (A) camada interna e (B) camada externa com baixa (A1, B1) e elevada (A2, B2) magnificação.	40
Figura 18 – Espectro de EDS da casca de arroz: (A) camada interna e (B) camada externa.....	41
Figura 19 – Curvas termogravimétricas obtidas para as amostras de casca de arroz, casca de arroz após lavagem 1 e casca de arroz após lavagem 2. Ensaio dinâmico realizado da temperatura ambiente até 900 °C, a uma velocidade de varrimento igual a 5 °C/min, em atmosfera de ar.	44
Figura 20 – Curva termogravimétrica e respetiva derivada obtida para a casca de arroz. Ensaio dinâmico realizado da temperatura ambiente até 900 °C, a uma velocidade de varrimento igual a 5 °C/min, em atmosfera de ar.	45
Figura 21 – Curva termogravimétrica e respetiva derivada (DTG) para a casca de arroz submetida à lavagem 1. Ensaio dinâmico da temperatura ambiente até 900 °C, a uma velocidade de varrimento igual a 5 °C/min, em atmosfera de ar.	46
Figura 22 – Curva termogravimétrica e respetiva derivada (DTG) para a casca de arroz submetida à lavagem 2. Ensaio dinâmico da temperatura ambiente até 900 °C, a uma velocidade de varrimento igual a 5 °C/min, em atmosfera de ar.	46
Figura 23 – Espectros de FTIR-ATR da casca de arroz; casca de arroz após lavagem 1 e casca de arroz após lavagem 2.	48
Figura 24 – Espectros de FTIR-ATR da casca de arroz, casca de arroz após lavagem 1 e tratamento térmico a 700 °C; casca de arroz após lavagem 2 e tratamento térmico a 600 °C, assim como ampliação do espectro na zona entre 4000 – 2600 cm^{-1}	49
Figura 25 – Espectros de FTIR-ATR dos materiais de sílica Si1 e Si2'.	51
Figura 26 – Isotérmica de adsorção-dessorção de azoto a -196 °C dos materiais Si1, Si2 e Si2'.	52
Figura 27 – Curvas de distribuição do tamanho dos poros determinada pelo método DFT dos materiais de sílica Si1, Si2 e Si2'.	54
Figura 28 – Micrografia de SEM e espectro de EDS do material Si1 na região Z1.....	54
Figura 29 – Micrografia de SEM e espectro de EDS para o material Si2' na região Z1	55

Figura 30 – Espectros de FTIR-ATR do tensioativo CTAC e dos materiais de sílica Si1', Si1'' e Si2'' e espectro ampliado no intervalo de 4000 a 1300 cm ⁻¹	56
Figura 31 – Espectros de FTIR-ATR do organossilano F13 e dos materiais funcionalizados no intervalo de 4000 a 1300 cm ⁻¹ e espectro ampliado no intervalo dos 1600 a 650 cm ⁻¹	58
Figura 32 – Espectros de FTIR-ATR dos materiais de sílica funcionalizados Si1@F13, Si1'@F13.....	58
Figura 33 – Espectros de FTIR-ATR dos materiais de sílica funcionalizados Si2''@F13 e Si1''@F13.....	59
Figura 34 – Curvas termogravimétricas dos materiais de sílica Si1'', Si1', Si2''. Ensaio dinâmico realizado da temperatura ambiente até 900 °C a uma velocidade de varrimento igual a 20 °C/min em atmosfera de ar.....	60
Figura 35 – Curvas termogravimétricas e respectivas derivadas dos materiais Si1', Si1'' e Si2''. Ensaio dinâmico realizado da temperatura ambiente até 900 °C a uma velocidade de varrimento igual a 20 °C/min em atmosfera de ar.	61
Figura 36 – Curvas termogravimétricas dos materiais funcionalizados Si1''@F13, Si1'@F13, Si1@F13 e Si2''@F13. Ensaio dinâmico realizado da temperatura ambiente até 900 °C a uma velocidade de varrimento igual a 20 °C/min em atmosfera de ar.	62
Figura 37 – Curvas termogravimétricas e respectivas derivadas representados pela seguinte ordem; Si1@F13, Si1'@F13, Si1''@F13 e Si2''@F13. Ensaio dinâmico realizado da temperatura ambiente até 900 °C a uma velocidade de varrimento igual a 20 °C/min em atmosfera de ar.	62
Figura 38 – Isotérmica de adsorção-dessorção de azoto a -196 °C dos materiais modificados Si2'', Si1' e Si1''.	64
Figura 39 – Curvas de distribuição do tamanho dos poros determinada pelo método DFT dos materiais de sílica Si2'', Si1' e Si1''.	65
Figura 40 – Micrografia obtida por SEM e espectro de EDS do material Si1'.....	66
Figura 41 – Micrografia obtida por SEM e espectro de EDS do material Si1''.	67
Figura 42 – Micrografia obtida por SEM e espectro de EDS do material Si2''.	67

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Exemplos de materiais de sílica de baixo custo obtidos a partir da casca de arroz e sua aplicação.....	8
Tabela 2 – Composição de SiO ₂ em % (m/m) de alguns resíduos agroindustriais.	9
Tabela 3 – Grupos funcionais presentes na celulose e compostos organossilanos ⁹⁸ ..	21
Tabela 4 – Resumo dos materiais de sílica preparados pelas metodologias descritas anteriormente.....	36
Tabela 5 – Resultados da análise elementar em % (m/m) e comparação com valores de literatura.....	42
Tabela 6 – Resumo do pré-tratamento realizado na casca de arroz e respetivas perdas de massa.	43
Tabela 7 – Resumo das percentagens de massa parciais e totais obtidas através da análise termogravimétrica ^a	47
Tabela 8 – Resumo dos resultados finais para as amostras de casca de arroz submetidas a análise termogravimétrica.	47
Tabela 9 – Resumo das principais bandas identificadas na casca de arroz e nos materiais de sílica obtidos após as lavagens e respetivo tratamento térmico.....	50
Tabela 10 – Propriedades texturais dos materiais de sílica Si1, Si2 e Si2'.....	53
Tabela 11 – Sumários das percentagens de perdas de massa obtidas através das curvas termogravimétricas dos materiais antes e após a funcionalização com F13.	63
Tabela 12 – Propriedades texturais dos materiais de sílica modificados.....	65
Tabela 13 – Resumo dos resultados da medição dos ângulos de contacto nos materiais de sílica funcionalizados e respetivos controlos.	69

Notação e glossário

Lista de variáveis

γ_{SG} – Tensão interfacial sólido-gás
 γ_{SL} – Tensão interfacial sólido-líquido
 γ_{LG} – Tensão interfacial líquido-gás
 σ - Espessura de uma monocamada
 θ – Ângulo de contacto
 a_m - Área ocupada por uma molécula de adsorvível
 D_p - Diâmetro dos poros
 n_m^a - Capacidade da monocamada
 n_a - Quantidade adsorvida
 N_a - Número de avogadro
 p/p^0 - Pressão relativa
 t – Espessura média do filme adsorvido
 S – Área específica externa
 S_{BET} – Área superficial específica BET
 $V_{\mu\text{poros}}$ – Volume de microporos
 V_t – Volume total dos poros

Lista de siglas

ATR – Reflectância Total Atenuada
BET – Brunauer, Emmet e Teller
BJH – Barret-Joyer-Halenda
CEIIA – Centro para a Excelência e Inovação na Indústria Automóvel
CEMUP – Centro de Materiais da Universidade do Porto
CeNTI – Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes
CITEVE – Centro Tecnológico das Industrias Têxtil e do Vestuário de Portugal
CTAC – Cloreto de hexadeciltrimetilamónio
CTIC – Centro Tecnológico das Industrias do Couro
DTG – termogravimetria diferencial
EBSD – Análise de padrões de difração
EDS – Microanálise de Raios-X
ER – eletrões retrodifundidos
ES – eletrões secundários

F₁₃TES – Tridecafluorooctiltrietoxissilano

FAO – *Food and Agriculture Organization*

FCT – Fundação para a Ciência e Tecnologia

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

GEE – gases de efeito de estufa

I&D – Investigação e Desenvolvimento

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

MCM – *Mobil Crystalline Materials*

p.a. – Para análise

rpm – Rotações por minuto

SEM – Microscopia eletrónica de varrimento

TEOS – Tetraetilortossilicato

TFD - Teoria Funcional da Densidade

TGA – Análise termogravimétrica

TMOS – Tetrametilortossilicato

Apresentação da entidade acolhedora



O trabalho desenvolvido no âmbito desta tese foi realizado no Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes, também conhecido por CeNTI, localizado em Vila Nova de Famalicão, Portugal.

Em 2006, nasceu um centro de investigação privado, sem fins lucrativos, multisectorial, empreendedor, competitivo e inovador, que se dedica à conceção de novas tecnologias através do desenvolvimento de atividades de I&D no domínio dos materiais e sistemas funcionais, inteligentes, *design*, modelação e Engenharia.

Fruto de uma forte parceria entre três Universidades, dois Centros Tecnológicos e um Instituto de Novas Tecnologias: a Universidade do Minho, a Universidade do Porto, a Universidade de Aveiro, o CITEVE – Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal, o CTIC - Centro Tecnológico das Indústrias do Couro e, mais recentemente, o CEIIA - Centro para a Excelência e Inovação na Indústria Automóvel.

Atualmente emprega uma equipa dinâmica de investigadores com formação avançada numa gama alargada de áreas de conhecimento que vão desde as engenharias (química, polímeros, biológica, materiais, eletrónica, eletrotecnia, *software*, mecânica) às ciências aplicadas (química, matemática, física).

Já soma 9 anos de atividade, durante os quais, participou em projetos com a indústria, projetos europeus e projetos de investigação fundamental apoiados pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), e conta com um impressionante registo de mais de 20 pedidos de patente e de 2 patentes concedidas. Dispõe de instalações, quer a escala laboratorial quer a uma escala semi-industrial (piloto), equipadas com os meios físicos avançados de desenvolvimento, teste, prototipagem e apoio a *scale-up* nas áreas da nanotecnologia, da funcionalização e da *smartização* de materiais.

A atividade do CeNTI está, essencialmente, centrada em três grandes áreas: aplicação para automóveis e aeronáutica; proteção, saúde e bem-estar; construção e arquitetura. Um dos pontos fortes desta instituição está na funcionalização e a smartização de matérias-primas muito atrativas no setor industrial, tais como; têxteis, polímeros, couro, papel, vidro, cerâmica, cortiça, cimento, madeira, etc.

Objetivos do trabalho

Com o trabalho desenvolvido e apresentado nesta tese de Mestrado pretendeu-se produzir novos materiais de sílica funcionais a partir da casca de arroz. Para isso, desenvolveram-se diferentes metodologias para recuperação de sílica a partir da casca de arroz e para preparação de materiais de sílica. Posteriormente, tentou-se modificar as propriedades texturais dos materiais de sílica com recurso ao tensioativo catiónico CTAC. Realizou-se, ainda, um teste ao desempenho dos materiais preparados ao funcionalizar-se com um organossilano fluoroalquilo, por forma a adquirir propriedades hidro/oleofóbicas. Finalmente, avaliou-se o grau de hidro/oleofobicidade dos materiais de sílica.

Organização do relatório

A presente Tese está organizada em 6 capítulos.

No capítulo 1 apresenta-se uma breve introdução no qual se aborda a importância da biomassa e dos resíduos agroindustriais, mais concretamente da casca de arroz, e o que tem vindo a ser desenvolvido com este resíduo nas mais diversas áreas. Também se aborda as nanopartículas de sílica e os aspetos relativos às suas propriedades, estrutura, composição, preparação e funcionalização. Apresenta-se o conceito de hidro/oleofobicidade.

No capítulo 2 são descritas, de forma muito sucinta, as técnicas utilizadas na caracterização dos materiais de sílica preparados.

No capítulo 3 apresentam-se os reagentes, solventes e procedimentos utilizados na preparação, modificação textural e funcionalização dos materiais de sílica, a instrumentação e procedimentos usados na caracterização dos materiais obtidos e na avaliação das propriedades funcionais.

Nos capítulos 4 e 5 apresentam-se os resultados e sua discussão relativo à caracterização dos materiais de sílica, e avaliação dos materiais funcionalizados em termos de repelência à água e ao óleo, respetivamente.

As considerações finais do trabalho apresentam-se no capítulo 6 e resumem os principais resultados do trabalho desenvolvido.

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

1.1. Biomassa

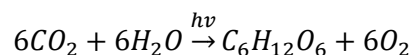
Devido às crescentes necessidades energéticas a nível global existe uma forte dependência dos combustíveis fósseis, a qual provoca um impacto ambiental incalculável no nosso planeta. No âmbito do Protocolo de Quioto, entre outros acordos, emerge a imposição, aos países desenvolvidos, de reduzirem as emissões de gases de efeito de estufa (GEE). As alternativas às matérias-primas e aos processos de produção de combustíveis fósseis ainda não compensam o desuso dos mesmos, sendo crucial reduzir o consumo de energia e encontrar fontes renováveis, menos poluentes, que promovam um desenvolvimento sustentável. É urgente intervir, e, é por isso que a biomassa apresenta-se como uma excelente fonte de matéria-prima renovável.

Por outro lado, a biomassa é a forma mais antiga de energia renovável apesar de representar apenas uma pequeníssima fração da massa total da Terra constitui um enorme reservatório de energia.

No âmbito da Diretiva 2009/28/CE, entende-se por biomassa: *“a fração biodegradável de produtos e resíduos provenientes da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), da silvicultura e das indústrias conexas, bem como a fração biodegradável de resíduos industriais e urbanos”*¹.

Atualmente, a biomassa garante cerca de 10-14% em abastecimento mundial de energia primária, amplamente utilizado nos países em desenvolvimento e mais recentemente nos países industrializados^{2,3}.

Este reservatório de energia está constantemente a ser renovado, com base no fluxo de energia solar, através do processo de fotossíntese. Em termos da química envolvida no processo de produção dos hidratos de carbono durante o processo de fotossíntese, de forma simplificada pode-se apresentar a seguinte reação:



A forma como os hidratos de carbono estão organizados está associada à existência de três principais constituintes na biomassa, que são a celulose (polímero de glucose), a hemicelulose (mistura de polissacarídeos) e a lenhina (compostos amorfos de elevado peso molecular, que não os açúcares). A biomassa inclui ainda na sua composição, substâncias extraíveis, lípidos, proteínas, açúcares simples, água, cinzas, entre outros⁴. Diferentes tipos de plantas apresentam diferentes conteúdos relativos dos três principais constituintes: celulose, hemicelulose e lenhina^{5,6}. A proporção relativa de celulose e lenhina é um dos fatores determinantes na identificação da importância de

determinadas espécies vegetais para processamento do ponto de vista de produção de biocombustíveis e conversão energética³.

Nos últimos anos têm sido alvo de estudo a identificação das espécies mais adequadas³ para recursos de energia, por forma a substituir as fontes de energia convencionais. Numa análise global no contexto da bioenergia, podemos dividir os recursos de Biomassa em 4 categorias, consoante a sua origem, sendo estas: culturas energéticas (*energy crops*), resíduos do abate de espécies vegetais, subprodutos e resíduos orgânicos. Os novos materiais produzidos a partir de biomassa estão a ser explorados e introduzidos no mercado. Tendo em vista a sustentabilidade na utilização de biomassa para produção de bioenergia, os recursos tendo como horizonte temporal o ano 2050 são: culturas energéticas, florestal e resíduos⁷.

Na agricultura pode encontrar-se uma fração importante de biomassa e essa fração também pode ter como possível destino, a conversão de bioenergia². Este sector compreende o domínio das culturas energéticas: as culturas convencionais (cereais, cana-de-açúcar) ou culturas de oleaginosas (por exemplo, o girassol), assim como gramíneas ou culturas florestais (salgueiro, eucalipto) de crescimento rápido em áreas agrícolas⁴.

Assim, a produção sustentável de bioenergia apresenta uma maior probabilidade de crescimento utilizando resíduos de biomassa, que já se encontram a ser parcialmente explorados nesse sentido. A valorização de resíduos apresenta um elevado potencial nesta área, ao mesmo tempo que soluciona o problema de deposição em aterros sanitários.

1.2. Resíduos agroindustriais

No processamento de biomassa nomeadamente, na área da transformação de madeira e na produção de bens alimentares, os resíduos representam a fração que resulta da ineficiência desses processos. Os resíduos agrícolas como palhas, cascas de nozes, cascas de frutas, sementes de frutas, talos de plantas, folhas verdes e melaço são potenciais recursos de energia renovável⁴.

O processo de conversão de biomassa pode ser agrupado em 2 tipos: processo bioquímico (digestão anaeróbia para produção de biogás, e fermentação para produção de bioetanol), e o processo termoquímico. Os processos de conversão termoquímica caracterizam-se pelo fornecimento de calor à biomassa, na presença ou não de um agente oxidante e podem agrupar-se em quatro categorias: combustão, pirólise, gasificação e liquefação.

Para processos de conversão energética como a combustão, as características químicas relevantes são dadas pela análise aproximada (percentagens mássicas de humidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas), análise elementar (percentagens mássicas de carbono (C), azoto (N), hidrogénio (H), enxofre (S) e oxigénio (O) em base seca), pela capacidade calorífica superior e pela composição mineral das cinzas e o seu ponto de fusão⁸.

As cinzas correspondem à fração inorgânica do combustível. Este teor pode variar desde 1% (para madeira e biomassa lenhosa) até 40% (para biomassa herbáceas e resíduos agrícolas) em base seca. O teor de cinzas e a sua composição elementar afetam o comportamento da biomassa durante os processos de conversão energética.

Em comparação com a biomassa de madeira, os resíduos agrícolas normalmente contêm maiores quantidades destes elementos. Os elementos mais significativos que compõem os subprodutos resultantes da combustão de resíduos são nutrientes necessários para o crescimento das plantas, incluindo potássio (K), fósforo (P), cloro (Cl), enxofre (S), silício (Si), cálcio (Ca) e magnésio (Mg), sendo que o Si é um elemento fundamental para a formação do esqueleto de silicato nas células de plantas, o que proporciona maior resistência e proteção estrutural contra os fungos patogénicos^{9,10}.

As cinzas não apresentam valor comercial, e são facilmente desprezadas em aterros. O seu manuseamento e eliminação imprópria em locais como o solo, água e ar podem levar à poluição desses mesmos locais, o que acarreta problemas a nível ambiental e na saúde humana. As dimensões reduzidas das partículas fazem com que sejam facilmente filtráveis no solo e suspensas no ar, o que resulta na poluição de águas subterrâneas e do ar atmosférico, algo que pode comprometer a saúde humana¹¹.

Neste sentido, os resíduos agroindustriais podem oferecer um novo veículo para um desenvolvimento mais sustentável aplicado à síntese de materiais de sílica (SiO_2), ao mesmo tempo que se contribui para a maior valorização e gestão de resíduos. A reciclagem destes resíduos ricos em sílica foram, recentemente, considerados recursos abundantes. Converter resíduos potencialmente tóxicos em materiais de sílica de valor acrescentado, proporciona uma solução de combate aos problemas de deposição de resíduos em aterros e à poluição ambiental subjacente, e a garantia de subsistência e disponibilidade de recursos naturais de Si a longo prazo¹².

1.2.1. Casca de arroz

O Arroz (género *Oryza*) deriva de uma planta da família das Gramíneas. Dentro desta família fazem parte os cereais milho, centeio, trigo, cevada, inclusive a cana-de-açúcar e bambu. Em todas estas plantas, a SiO_2 é absorvida através das raízes sob a forma de ácido ortossilícico $\text{Si}(\text{OH})_4$. O teor de SiO_2 apresenta valores que rondam os 20% (m/m)^{13,14}. A casca de arroz constitui a parte da planta do arroz que rodeia os grãos.

Os principais constituintes da casca são celulose, hemicelulose, lenhina e sílica. Os valores apresentam-se em intervalo porque a composição é variável, pois depende de fatores externos como localização geográfica^{15,16}. Geralmente, cerca de 18-25 % (m/m) da casca é convertida num sólido residual cuja composição apresenta óxidos metálicos (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , K_2O), em que cerca de 77-95% (m/m) é SiO_2 amorfa⁶.

A produção excessiva de culturas energéticas levanta, cada vez mais, questões relacionadas com a ocupação dos solos e com os excedentes da agricultura em algumas regiões, assim como, na consequente acumulação de resíduos e subprodutos resultante da produção em massa. Um exemplo de resíduos na agricultura inclui, os cortes das gramíneas. A previsão da *Food and Agriculture Organization* (FAO) para a produção de arroz global em 2014 encontra-se em 744,6 milhões de toneladas em “bruto” (correspondendo a cerca de 496,6 milhões de toneladas de arroz para consumo)¹⁷. Cerca de 20% do peso do arroz em “bruto” corresponde à casca, portanto são produzidas anualmente (a nível mundial) cerca de 150 milhões de toneladas de casca de arroz. Devido às características físicas e químicas deste subproduto, tais como baixa densidade, capacidade calorífica, e alto teor em sílica, apenas um volume reduzido é aproveitado. Assim sendo, esta quantidade de casca de arroz torna-se de difícil depósito, criando muitas vezes problemas de índole ambiental.

1.2.2. Recuperação de sílica a partir da casca de arroz

Como biomassa, abundantemente disponível e barata, a casca de arroz é normalmente transformada em combustíveis ou em energia elétrica via processo termoquímico¹⁸.

A combustão da casca de arroz produz um resíduo sólido de cor cinzenta, vulgarmente designado por cinzas, que contêm mais de 90% de SiO_2 , que são comumente usados como uma pozolana na indústria cimenteira. Nas últimas décadas, o uso de materiais com propriedades pozolânicas (>70% de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3) em cimento e betão, substituindo a argamassa comum, tem vindo a tornar-se muito usual

devido a razões que incluem a redução de custos, o aprimoramento do desempenho e durabilidade ou questões ambientais¹⁹.

As propriedades químicas e físicas da SiO₂ obtida a partir da casca de arroz são, criticamente, afetadas pela temperatura, velocidade de aquecimento e fluxo do processo de tratamento térmico²⁰. A SiO₂ obtida abaixo de 800 °C é, geralmente amorfa. As partículas apresentam um diâmetro médio de 20 µm. Acima de 900 °C, a SiO₂ pode encontrar-se na fase cristalina cristobalite e uma pequena quantidade de tridimite com um tamanho de partículas entre 40-60 µm. A cristalização da SiO₂ pode iniciar-se entre 600 e 800 °C, com a primeira fase cristobalite, seguindo-se a fase tridimite a cerca de 1000 °C e torna-se bastante pronunciada acima de 1200 °C; estas fases podem coexistir a 1400 °C. Em relação à área superficial específica observa-se, geralmente, um aumento a cerca de 350 °C, aquando ocorre remoção da matéria orgânica que favorece a formação de novos poros. Entre 700 e 900 °C, pode ocorrer uma diminuição abrupta na área superficial²¹, o que indicia, claramente, a necessidade de tratamento térmico controlado com a finalidade de produzir SiO₂ reativa.

Em certas aplicações na indústria da Química fina, requer-se um passo prévio de purificação. A composição química da casca de arroz após tratamento térmico contém outros óxidos metálicos e carbono residual, usualmente removidos por diferentes tratamentos químicos que podem anteceder ou preceder o tratamento térmico.

Um pré-tratamento da casca de arroz com soluções aquosas de HCl, HNO₃, H₂SO₄, NaOH e NH₄OH^{15,21-26}, seguido de um tratamento térmico, que pode variar entre os 400 °C até 1500 °C²¹, são formas muito eficazes de remover substancialmente as impurezas, produzindo sílica com uma elevada pureza e área superficial específica – Figura 1. Chakraverty *et al.*²⁷ relataram que o pré-tratamento da casca de arroz com solução aquosa de HCl (1 M), antes do tratamento térmico (500 °C durante 6 h) foi eficaz na remoção da maioria dos óxidos metálicos e a SiO₂ branca produzida manteve-se amorfa. Real *et al.*²⁵ demonstraram que um pré-tratamento com uma solução de HCl antes de tratamento térmico a 600 °C durante 3 h em atmosfera oxidante resultou em SiO₂ com elevado grau de pureza (cerca de 99,5%) e uma área superficial específica elevada (cerca de 260 m²/g), a qual não se obteria caso a lavagem fosse efetuada após o tratamento térmico (1 m²/g). Uma vez que a SiO₂ com uma área superficial específica elevada possui uma reatividade elevada, o pré-tratamento ácido melhora a qualidade da sílica produzida. O tratamento prévio em meio ácido previne o desenvolvimento de partículas maiores (impede a agregação de partículas) e, conseqüentemente influencia a área superficial específica da SiO₂ obtida^{25,28}.

Este resíduo tem vindo a ser usado como fonte de SiO_2 em aplicações, por exemplo, como material de enchimento em cimento e betão¹⁹ e como absorventes em tratamentos de águas residuais^{29,30}, em SiO_2 com elevada pureza, que serve de fonte na síntese de materiais, tais como Si_3N_4 , SiCl_4 , SiC ^{21,23}, e também Si poroso para aplicação em baterias de lítio³¹.

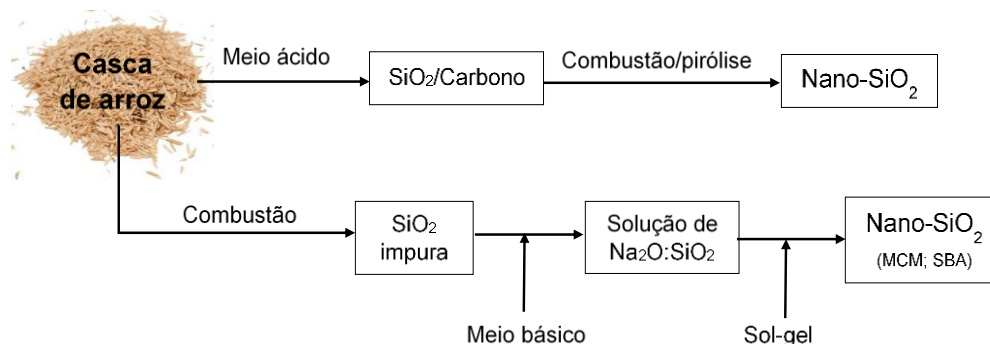


Figura 1 – Esquema representativo com as principais abordagens usadas na recuperação de SiO_2 a partir da casca de arroz.

Outras formas de aproveitamento deste resíduo passam pela extração de sílica em meio básico. Geralmente, utiliza-se uma solução de NaOH de concentração variável para obtenção de uma solução aquosa de silicato de sódio (precursor de SiO_2), seguido da adição de um ácido, por forma a precipitar a sílica – Figura 1. Desta forma, através da solubilização básica de sílica presente na casca de arroz, pode-se produzir soluções aquosas de silicato a temperaturas relativamente baixas. As soluções alcalinas de silicato de sódio (Na_2SiO_3) já eram usadas na síntese de sílica, muito antes dos alcóxidos de sílcio³².

Esta nova abordagem permite a preparação de materiais mesoporosos com base no método sol-gel. Materiais mesoporosos do tipo MCM-41, MCM-48 e materiais do tipo SBA-15 foram sintetizados a partir de soluções aquosas de silicato de sódio, que possuem propriedades de adsorção^{29,33,34}, usados como suportes catalíticos^{35,36}. Estas soluções de silicato também são usadas para a síntese de zeólitos^{37–39}, assim como carbono mesoporoso⁴⁰.

Na Tabela 1 estão descritas algumas das aplicações mais importantes que se têm vindo a alcançar com diferentes tipos de materiais de sílica preparados a partir da casca de arroz.

Tabela 1 – Exemplos de materiais de sílica de baixo custo obtidos a partir da casca de arroz e sua aplicação.

Material	Aplicação	Ref.
SiO ₂ -NPs de Au	Propriedade antibacteriana	41
Aerogel	Libertação controlada de fármacos	42
MCM-41, MCM-48 e SBA-15	Adsorvente de CO ₂	33
MCM-41	Remoção de corantes têxteis	43
Si mesoporo	Ânodo em baterias de lítio	31

Foi demonstrado que é possível aproveitar todos os componentes presentes na composição da casca de arroz^{44,45}. Esse aproveitamento, tanto de lignocelulose como de sílica, passa por uma separação eficaz de todos os componentes usando líquidos iónicos. Outros autores descrevem a síntese de nanopartículas porosas de sílica, obtidas apenas com tratamento ácido da casca de arroz, seguido de tratamento térmico em atmosfera inerte (pirólise)^{28,46}, ou, até a elevada pressão e temperatura⁴⁷. Estas abordagens são exemplos de estratégias de síntese que possibilitam extrair sílica de recursos naturais como a casca de arroz em que recorrem a um procedimento experimental com o mínimo de etapas possível.

1.3. Outros resíduos agroindustriais

A utilização das cinzas de resíduos, nomeadamente, cinzas da combustão do carvão, do bagaço da cana-de-açúcar, da casca de arroz, como matérias-primas para a preparação de novos materiais (vidro, micro-esferas ocas, cerâmicos, geo-polímeros e zeólitos, adsorventes em águas residuais e eliminação de metais pesados) apresenta-se como uma solução económica e amiga do ambiente que passa pelo seu reaproveitamento. Têm sido feitos grandes esforços para acrescentar valor comercial a estes resíduos, utilizando-os como fonte primária ou secundária (aditivo ou no estado puro) em diferentes materiais⁴⁸.

M. Balakrishnan *et al.*, descreve sumariamente alguns resíduos produzidos em larga escala e o seu potencial como recursos em aplicações catalíticas¹². Entre eles encontram-se a lama vermelha, escórias de alumínio, cinzas, escória de altos-fornos e aço, casca de arroz e outros tipos de casca.

Na Tabela 2 são apresentados alguns resíduos que podem vir a ser potenciais fontes na síntese de nanopartículas de sílica.

Tabela 2 – Composição de SiO₂ em % (m/m) de alguns resíduos agroindustriais.

Resíduos	Resíduo final (%)	SiO ₂ % (m/m)	Ref.
Casca de arroz	~20	99,76 ^b	49
Cinza da casca de arroz	-	95,76 ^b	49
Cinza da casca de amendoim	-	54,03	50
Cinza do carolo ^a do milho	-	47,66	51
Cinzas voláteis ^c	-	37,04	52
Escória ^d	-	34,58	53
Lama vermelha ^e	-	14,60	54
Casca de trigo	7,02	55,32	8
	9,95	43,22	55
Casca de amêndoa	3,29-6,13	8,71-9,28	8
Caroço da azeitona	1,72	30,82	8

^amaçaroca da espiga do milho depois de debulhado; sabugo. ^bComposição de sílica obtida por extração ácida. ^ccinzas resultantes da combustão do carvão; ^dproduto resultante da fundição de metais; ^eproduto resultante do processo de obtenção da Bauxite – processo de Bayer

1.4. Fontes de sílica tradicionais

O Si é o segundo elemento mais abundante da crosta terrestre. Em conjunto com o oxigénio e outros óxidos de metais alcalinos e alcalino terrosos, fazem parte da composição das rochas e do solo, constituindo o maior grupo de minerais, os silicatos. Estes encontram-se muito difundidos na Natureza, constituindo cerca de 25% de todos os minerais⁵⁶.

A unidade básica estrutural da sílica são tetraédros do tipo [SiO₄]⁴⁻, na qual o átomo de Si se encontra no centro ligado covalentemente a quatro átomos de oxigénio que representam os vértices do tetraedro³². Pode existir sob a forma natural ou sintética, cristalina com uma estrutura bem definida (quartzo, cristobalite, tridimite, coesite), ou não cristalina, SiO₂ amorfa (opala) sem forma regular e elevado grau de hidratação^{32,57}. A estrutura cristalina determina as suas propriedades físico-químicas⁵⁸. Silicato é a designação atribuída a qualquer sal ou éster do ácido ortosilícico, Si(OH)₄. Podem apresentar-se como dispersão grosseira (minerais e vidro), coloidal (argilas) ou molecular (soluções alcalinas). Do ponto de vista técnico, os silicatos são componentes do vidro, da porcelana, do esmalte, da argila, do asbesto, do cimento, detergentes e agentes flocculantes⁵⁶.

A SiO₂ pode ser encontrada também em plantas vasculares e nas paredes celulares de diátomos e esponjas (organismos unicelulares), tomando a designação de sílica biogénica. No caso das plantas, geralmente, monocotiledóneas, fazem parte as ciperáceas e gramíneas que, normalmente, contêm 10-15% de SiO₂, embora estes valores variem dentro da mesma família, uma vez que dependem da acumulação de Si na planta⁵⁹.

1.4.1. Sílica coloidal

No contexto do presente trabalho irá focar-se na sílica amorfa no estado coloidal¹. A designação sílica coloidal refere-se a dispersões estáveis de partículas discretas de sílica amorfa⁶⁰. A sílica coloidal engloba todas as partículas de sílica que possuam tamanho entre 5 a 1500 nm, especialmente cerca de 5 a 100 nm.

No que diz respeito à dispersão, a sílica pode encontrar-se em várias formas, tais como sóis, géis, aerogéis e xerogéis de sílica e sílica precipitada. Nestes sistemas dispersos, a sílica no estado sólido está distribuída num meio de dispersão líquido ou gasoso. Sóis de sílica monodispersos são partículas discretas de sílica com tamanho uniforme de forma esférica, não porosa e amorfa. Estes sóis formam-se através da acidificação de soluções de silicato a pH 9-8. Deste modo os ácidos polissilícicos são formados por policondensação e polimerização que dão origem a partículas coloidais com tamanho compreendido entre 1-100 nm. Os géis de sílica são igualmente partículas coloidais discretas, embora tendam a agregar-se. *Iler*³² diferenciou o termo “agregação” em 4 tipos de processos: gelificação, coagulação, floculação e acervação – Figura 2.

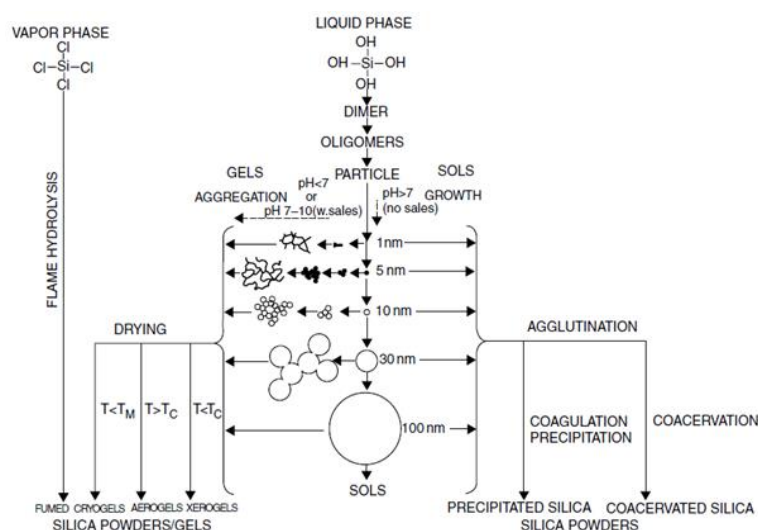


Figura 2 – Formação de sóis, géis e pós de sílica por condensação-polimerização dos monómeros de ácido ortosilícico, $\text{Si}(\text{OH})_4$, seguido de agregação ou aglutinação e, secagem. Em meio básico (pH 7-10) as partículas coloidais crescem em tamanho e diminuem em número (sóis); enquanto em meio ácido e na presença de sais, as partículas coloidais agregam-se em redes tridimensionais e formam géis (reproduzido de ⁶⁰).

Após a lavagem do gel de sílica, o solvente é removido através de uma secagem por evaporação sob condições normais, obtendo-se um gel seco designado xerogel.

¹ Segundo a IUPAC (*Internacional Union of Pure and Applied Chemistry*), uma dispersão coloidal é definida por um sistema em que as partículas (de natureza sólido, líquido, gasoso) apresentam um tamanho compreendido entre 1nm (1Å) e 1µm (1000nm), estão dispersas numa fase contínua de diferente composição ou estado⁷⁰.

O processo de secagem é, simultaneamente, acompanhado por uma contração do gel causada pelo colapso parcial da estrutura globular. Por sua vez, um aerogel é um tipo especial de xerogel, no qual o solvente é removido de forma a evitar o colapso ou qualquer mudança na estrutura do gel enquanto o solvente é extraído. A secagem do gel é feita acima do ponto crítico do solvente, em autoclave ou através de solventes supercríticos, de modo a evitar a pressão capilar e, por conseguinte, permitir que ocorra o mínimo de contração possível^{32,57,60}.

Na Figura 3 encontra-se ilustrada a representação de uma partícula coloidal de sílica hidrolisada. Cada átomo de Si está coordenado por 4 átomos de O, constituído por unidades tetraédricas SiO_4 distribuídas aleatoriamente e unidas por pontes siloxano ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$), contendo grupos silanóis (Si-OH) à superfície cuja quantidade depende do seu grau de hidratação. Estes grupos podem ser classificados em três tipos: silanóis livres (isolados) (c), geminais (d) e vicinais (e).

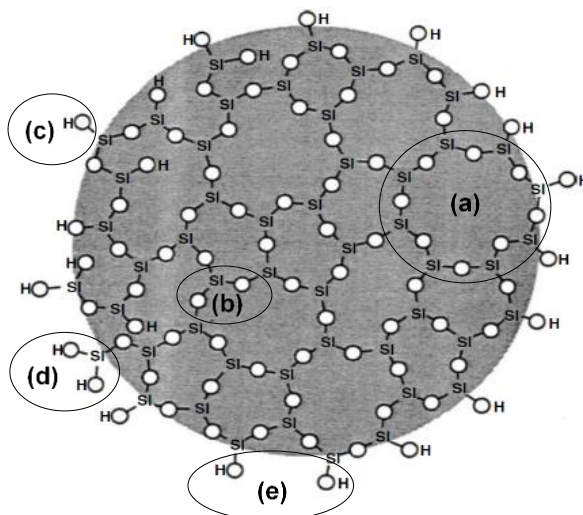


Figura 3 – Representação esquemática de uma partícula coloidal de sílica em duas dimensões, a qual demonstra um poro (a), um grupo siloxano (b), um grupo silanol isolado (c), silanóis geminais (d) e silanóis vicinais (e) (adaptado de ⁶⁰).

Os grupos silanóis são responsáveis pela reatividade da sílica, desempenhando um papel importante na sua química superficial. Conferem à sílica propriedades polares, e são locais de imobilização ou de interação eficiente com uma variedade de espécies químicas^{32,60}.

1.4.2. Nanopartículas de sílica

As nanopartículas de SiO_2 devido às propriedades estruturais e texturais possuem a vantagem de poderem ser aplicadas em áreas como a Medicina e Biologia por ser um material não tóxico e biocompatível. As suas características superficiais

permitem a incorporação de grupos funcionais orgânicos específicos através da ligação covalente aos grupos silanol, Si-OH. Assim é possível adaptar as suas propriedades, modificando a superfície, de forma a potencializar a sua ação em diversos tipos de aplicações tecnológicas.

1.5. Método de preparação convencional

As nanopartículas de SiO_2 podem ser preparadas por diversos métodos dos quais se destacam o método sol-gel^{61,62}. O processo sol-gel foi descoberto em 1846 por Ebelmann⁶³, e rapidamente se tornou um método preferencial na síntese de óxidos de metais. Também conhecido por método de *Stöber*, foi desenvolvido em 1968, e consiste na hidrólise controlada e condensação de um precursor de sílica (alcóxido de silício) numa solução de água/etanol usando amoníaco como catalisador básico⁶⁴, que resultou na síntese de suspensões coloidais monodispersas de sílica não porosa com tamanhos entre 0,05-2 μm . A velocidade das reações de hidrólise e de condensação são fortemente influenciadas por fatores como o pH, a temperatura, o tempo de reação, a agitação, a concentração dos reagentes, a natureza e concentração do catalisador e do solvente, que por sua vez influenciam a morfologia e propriedades texturais dos materiais resultantes – Figura 4.

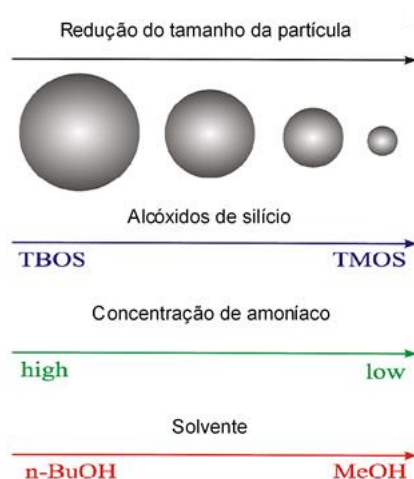
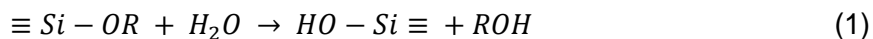


Figura 4 – Representação esquemática da influência de diferentes parâmetros de reação no tamanho das partículas de sílica monodispersas preparadas pelo método Stöber (adaptado de ⁶¹).

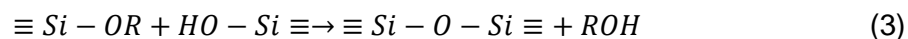
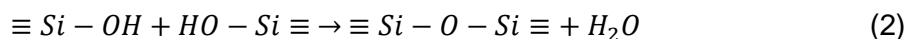
Os precursores, usualmente, utilizados na síntese de nanopartículas de sílica são os alcóxidos de silício, dado que são facilmente hidrolisáveis, solúveis na maioria dos solventes orgânicos, e possuem elevada reatividade num variado intervalo de pHs à temperatura ambiente. Dentro deste grupo de compostos, o mais utilizado tem sido o

tetraetoxissilano ou tetraetilortossilicato (TEOS), $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ ⁵⁸. Este precursor, assim como o tetrametoxissilano (TMOS) são facilmente hidrolisáveis – equação 1:



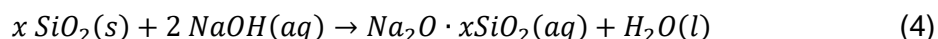
a letra R representa um grupo alquilo, sendo $\cdot\text{OR}$ o grupo alcóxido.

Se a reação de hidrólise for completa, todos os grupos OR são substituídos por OH. À reação de hidrólise, segue-se a condensação. Esta reação ocorre entre moléculas parcialmente hidrolisadas que se ligam entre si, com libertação de uma molécula de água ou álcool. A partir da reação de condensação temos a formação de um dímero Si-O-Si (equações 2 e 3). Contudo, o processo de gelificação é lento devido à baixa polaridade da ligação Si-O nos alcóxidos de silício (átomos de Si suportam uma carga parcial positiva baixa $\delta^+=0,23$ no precursor TEOS). Ambas as etapas (hidrólise e condensação) são favorecidas na presença de um catalisador ácido ou básico^{58,62,63}.



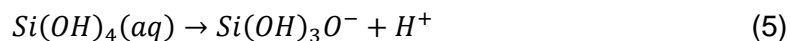
Quando a catálise se proporciona em meio ácido, as reações de hidrólise são mais rápidas que as reações de condensação. O átomo de oxigénio dos grupos Si-OR e Si-OH são protonados, tornando-os bons grupos de saída, ficando o átomo de Si mais suscetível ao ataque nucleofílico da molécula de água nas reações de hidrólise ou pelo grupo silanol nas reações de condensação. Por outro lado, caso a catálise ocorra em meio básico, as reações de condensação são mais favoráveis (rápidas) que as reações de hidrólise. Ambas as reações ocorrem segundo o mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular (SN_2)^{58,63}.

A metodologia sol-gel baseia-se na química dos alcóxidos de silício. Contudo, já existem outras alternativas de síntese usando soluções aquosas de silicatos, por exemplo silicato de sódio. Esta fonte natural já era usada na síntese de sílica coloidal, muito antes dos alcóxidos de silício³². Dado que a sua solubilidade aumenta acentuadamente a um pH superior a 10, procedeu-se à solubilização da sílica em meio básico (exemplo, NaOH) com base na equação química que se segue;



Estas soluções como reagentes de partida na síntese de sílica coloidal oferecem vantagens do ponto de vista ecológico⁶⁵, possibilitam uma produção mais sustentável, são mais económicas, menos tóxicas e a sua reatividade assemelha-se aos precursores convencionais^{32,58,66}.

A sílica em solução aquosa existe sob a forma de ácido ortossílico, $\text{Si}(\text{OH})_4$, ocorrendo a pH 2 a protonação dos grupos silanol, apresenta-se na forma catiónica $\equiv \text{Si}(\text{OH}_2)^+$; acima de pH 7, pode ocorrer desprotonação do grupo silanol para formar espécies aniónicas:



Segundo *Iler*, o ácido $Si(OH)_4$ polimeriza formando cadeias siloxano $\equiv Si - O - Si \equiv$ em 3 fases de polimerização: (1) polimerização de monómeros para formar partículas; (2) crescimento das partículas; e (3) ligação entre as partículas em cadeias ramificadas, seguido de redes, e finalmente géis³² – Figura 5. O processo de polimerização pode ser dividido em 3 domínios de pH distintos; $pH < 2$, $2-7$, e > 7 . No intervalo de pH 1-3 apresenta-se um limite, mais precisamente pH 2, no qual a mobilidade elétrica das partículas é zero (ponto isoelétrico), assim como a carga superficial.

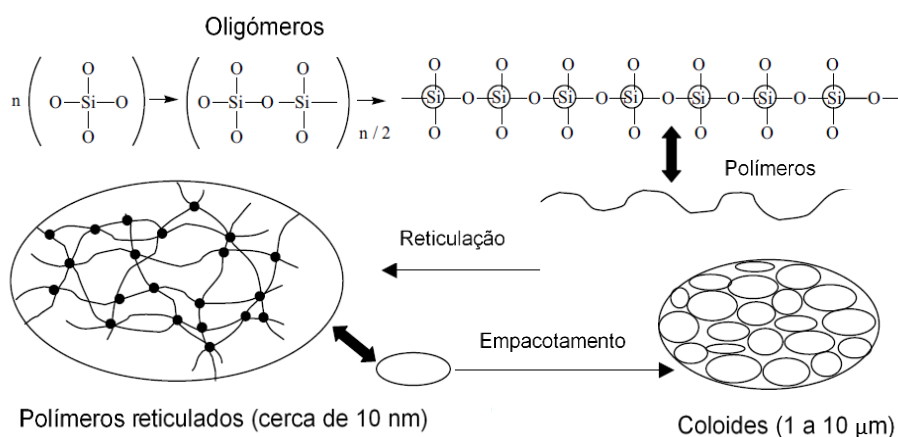
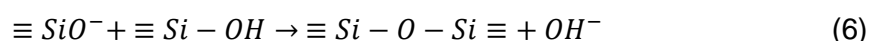


Figura 5 – Representação esquemática da formação de oligómeros que se transformam em polímeros reticulados e em seguida, partículas coloidais com dimensões micrométricas que constituem um sol (adaptado de ⁶³).

Quando pH é igual 7 também se observa um limite, devido à máxima dissolução e solubilização das partículas de sílica ocorrer a $pH \geq 7$. Acima de pH 7 as partículas de sílica encontram-se parcialmente ionizadas, então o seu crescimento ocorre sem agregação ou gelificação. Uma vez que o tempo de gelificação diminui drasticamente entre os valores de pH 2 e 6, geralmente assume-se que a polimerização acima do ponto isoelétrico ocorre segundo o mecanismo de condensação nucleofílica bimolecular (SN_2-Si), envolvendo o ataque das espécies aniônicas e espécies neutras devido a efeitos indutivos. Para todos os intervalos de pH a adição de sal promove a formação e agregação do gel^{32,58}.



Com o crescente desenvolvimento da técnica sol-gel é possível obter materiais nanométricos com uma elevada pureza e homogeneidade, assim como, controlar a composição, o tamanho e estrutura através da variação de fatores que influenciam as reações sol-gel, anteriormente referidos, assim como a eventual existência de agentes tensioativos para promover porosidade adicional.

Durante o século XX, os investigadores da *Mobil corporation* descobriram uma nova classe de materiais de sílica mesoporosos, de nome comum, M41S. A esta classe de materiais pertencem: o MCM-41 ($P6mm$, hexagonal) e MCM-48 ($la3d$, cúbica) e MCM-50 ($p2$, lamelar)⁶⁷⁻⁶⁹ (Figura 6). A sigla MCM advém da abreviatura de *Mobil Crystalline Materials*.

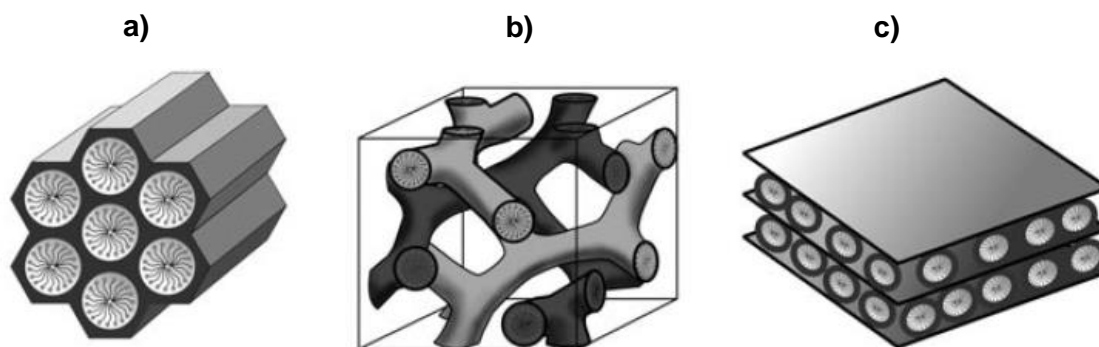


Figura 6 – Esquema representativo das estruturas dos materiais a) MCM-41, b) MCM-48 e c) MCM-50 (reproduzido de ⁶⁷).

De acordo com a definição aceite pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)⁷⁰ os materiais porosos podem dividir-se em três classes, consoante o diâmetro (d) dos poros que os constituem: poros com diâmetro cerca de $0,05 \mu m$ ou 50 nm ($d > 500 \text{ \AA}$) designam-se macroporos; poros com diâmetro que não exceda $2,0 \text{ nm}$ ($d < 20 \text{ \AA}$) são designados por microporos, e poros com diâmetros entre os 2 nm e 50 nm ($20 \text{ \AA} < d < 500 \text{ \AA}$) pertencem aos mesoporosos.

Muitos dos métodos desenvolvidos na síntese de nanopartículas de sílica mesoporosas são baseados no método de Stöber. Embora, hoje em dia já existam diferentes abordagens⁷¹, este método permitiu a aplicação das nanopartículas de sílica mesoporosas em várias áreas⁷². A preparação de nanopartículas de sílica com estrutura altamente ordenada e porosa requer a adição de um *template* durante o processo de condensação, que pode ser removido no passo final da síntese por calcinação ou extração com solvente. O recurso à auto-montagem de tensioativos como *templates* é a forma mais comum e fácil de obter materiais mesoestruturados.

São usados diferentes *templates* para produzir materiais mesoporosos, mas os tensioativos catiónicos aminoquaternários foram os primeiros e revelaram-se muito eficazes. Todavia a diversidade de *templates* usados já se estende aos tensioativos com aminas não iónicas e copolímeros de bloco baseados no óxido de polietileno, entre outros. A partir daqui é possível preparar materiais mesoporosos com uma grande variedade de porosidade e estrutura (FSM-16; HMS; SBA-15,16; KIT-6; FDU-1; COK-12)^{65,71,73}.

Em alguns casos, os silicatos comerciais podem ser utilizados na preparação de materiais de sílica mesoporosos. Por exemplo, um material de sílica com estrutura do tipo *wormhole*, anteriormente preparado a partir de alcóxidos de silício, foi preparado a partir de precursores de baixo custo na presença de tensioativos não iônicos como agentes direcionadores⁷⁴. É possível, ainda, misturar estes precursores e organossilanos, por forma a obter materiais com a superfície modificada, num único passo⁷⁵. As nanopartículas híbridas à base de silicato que incorporam polímeros sintéticos ou naturais também têm sido recentemente descritas^{76,77}.

Vários estudos sobre a síntese de materiais mesoporosos a partir de soluções aquosas de silicato de sódio comerciais já se encontram descritos na literatura. A síntese de sílica mesoporosa do tipo MCM-41 e MCM-48 sob condições básicas^{78,79}. A partir de soluções de silicato de sódio e um tensioativo neutro (Triton X100)⁸⁰. Outras abordagens também foram bem-sucedidas adaptando sínteses em que se usa o precursor usual, TEOS, sendo exemplos: mesoestruturas hexagonal e cúbica 3D sob condições acídicas⁸¹, *worm-like* e hexagonal sob condições de pH neutro^{74,82}.

1.6. Aplicações das nanopartículas de sílica

As dimensões nanométricas das partículas de sílica, a sua elevada razão área superficial/volume e a presença de grupos silanol na sua superfície que permitem a incorporação de diversas funcionalidades são algumas das propriedades responsáveis pela multiplicidade de aplicações versáteis e inovadoras, designadamente, no desenvolvimento de catalisadores, biossensores, sistemas de libertação controlada de fármacos, nano-revestimentos funcionais entre outros^{62,83,84}.

1.6.1. Superhidrofobicidade

A relevância das propriedades hidrofóbicas em materiais no domínio hidrofóbico surgiu devido à necessidade de superfícies hidrofóbicas em aplicações tais como, nano-revestimento anticorrosivos, anticongelantes, autolimpeza, antimicrobiano, entre outros. Esta propriedade que é observada na Natureza em diversos exemplos têm servido de inspiração para o desenvolvimento de novos meios de fabricação e materiais para futuras aplicação.

O exemplo mais conhecido é a flôr de Lótus (efeito Lótus)^{85,86}, a qual apresenta repelência à água permitindo o seu escoamento mantendo-se sempre seca e limpa. A sua capacidade de autolimpeza (*self-cleaning*) deve-se à rugosidade superficial e à existência de pequenos cristais de cera presentes na estrutura hierárquica da folha, como se pode ver na Figura 7.

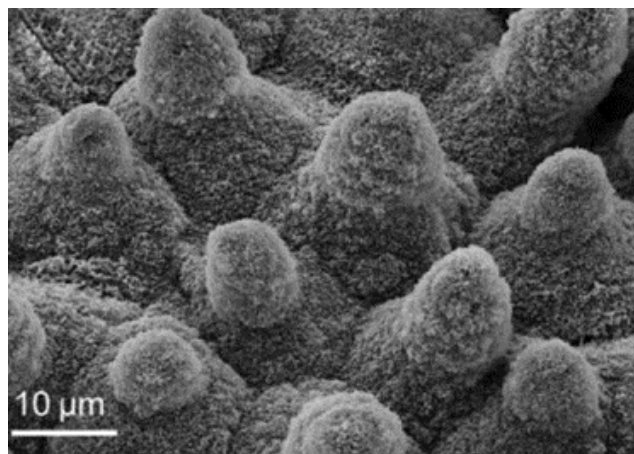


Figura 7 – Imagem de SEM da superfície hidrofóbica da folha de Lótus. As saliências correspondem aos pequenos cristais de cera presentes no topo da estrutura hierárquica (adaptado de ⁸⁷).

A equação que descreve o equilíbrio das forças numa superfície sólida, lisa, homogénea, plana e não deformável aquando da molhagem é a equação de Young⁸⁸, apresentada no capítulo 2. No entanto, a propriedade de molhagem de uma superfície sólida por líquidos pode ser controlada pela morfologia (rugosidade) e composição química da superfície. Para descrever o efeito da rugosidade numa superfície existem os modelos empíricos de Wenzel e de Cassie-Baxter⁸⁷. Estes modelos levaram ao conhecimento da relação entre a rugosidade da superfície e repelência à água. Do seu estudo e interpretação resultou que a combinação da rugosidade superficial e baixa energia de superfície são responsáveis pela superhidrofobicidade.

A Figura 8 mostra para o intervalo de 0° a 150° o perfil evidenciado pela gota em cada tipo de superfícies e a respetiva classificação.

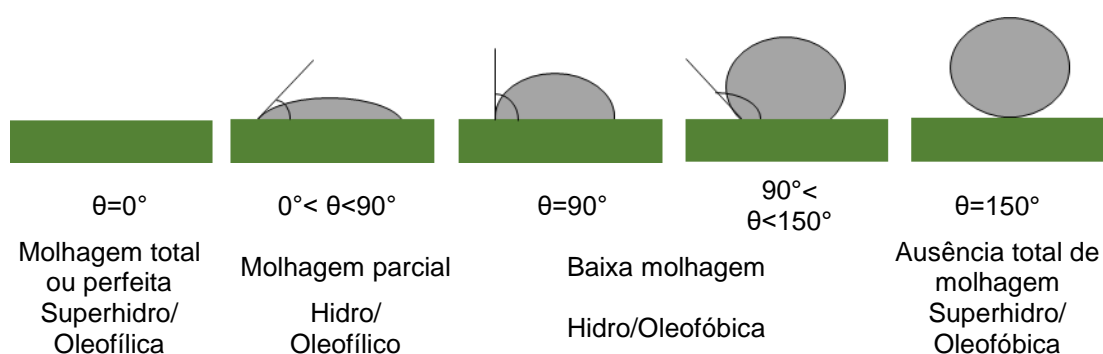


Figura 8 – Ilustração de uma secção transversal de uma gota líquida sobre uma superfície sólida e plana com o ângulo de contato (θ). Classificação do nível de hidro/oleofobicidade segundo o valor do ângulo de contacto.

Dentro dos compostos orgânicos mais utilizados na funcionalização, destacam-se os organossilanos, que reagem com os grupos silanol existentes nos materiais de sílica através de reações de sililação. Os organossilanos são moléculas bifuncionais do

tipo $(R_1O)_3SiR_2$, sendo R_1 um grupo hidrolisável, normalmente um metoxilo ($-OCH_3$) ou etoxilo ($-OC_2H_5$) e R_2 um grupo orgânico funcional, tipicamente com cadeias alquílicas longas.

A funcionalização de nanopartículas de sílica com organossilanos pode ser alcançada através de duas estratégias: co-condensação e *post-grafting*⁸⁹. O método de co-condensação consiste na preparação das nanopartículas de sílica e funcionalização num único passo que envolve a hidrólise e condensação conjunta do precursor de sílica e do organossilano. A funcionalização por *post-grafting* consiste na incorporação por sililação do organossilano nas nanopartículas, após a sua síntese. A metodologia de funcionalização por co-condensação apresenta diversas vantagens relativamente ao processo de *post-grafting*: é um processo mais rápido num único passo, origina uma distribuição mais uniforme dos grupos funcionais e previne a obstrução dos poros do nanomaterial^{90,91}. A introdução dos grupos funcionais ocorre após a formação da estrutura mesoporosa, ou seja, após a remoção do agente tensioativo. A superfície externa, superfície dos poros e entrada dos poros, podem ser modificadas e elevados graus de funcionalização são possíveis sem comprometer a ordem mesoscópica.

Recentemente tem havido um progresso significativo no desenvolvimento de materiais biomiméticos, nomeadamente no que diz respeito à funcionalização de superfícies de modo a torná-las hidrofóbicas e superhidrofóbicas que podem ser usadas em muitas aplicações interessantes nas mais diversas áreas: fibras e têxteis superhidrofóbicos (autolimpeza, anti-estática, proteção UV, repelência à água e propriedades antibacterianas); separação de fases (água-óleo); revestimentos superhidrofóbicos transparentes e anti-refletores (por ex., óculos de sol, indústria automóvel); redução do atrito hidrodinâmico; prevenção de corrosão da água; revestimento à prova-de-água para dispositivos eletrónicos e muitos mais⁹².

1.6.2. Superoleofobicidade

O princípio da superhidrofobicidade também é utilizado para a repelência ao óleo, é assim designada de superfície superoleofóbica ($\theta > 150^\circ$). O termo “óleo” significa líquidos orgânicos com baixa tensão superficial, $\gamma < 72,1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Neste caso, pretende-se a ausência de molhagem modificando quimicamente a superfície sólida, por exemplo, enriquecendo com F (grupos $-CF_3$), comum em organossilanos. A uma superfície superoleofóbica em contacto com o ar repele a água e o óleo devido à baixa energia livre de superfície em comparação com a água⁹³.

Capítulo 2

Técnicas de caracterização e avaliação

2. Técnicas de caracterização e avaliação

Neste capítulo apresentam-se os princípios básicos das técnicas usadas na caracterização dos materiais preparados: a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada (FTIR-ATR), a análise termogravimétrica (TGA), as isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a microscopia electrónica de varrimento (SEM) com microanálise de Raios X (EDS).

Na avaliação das propriedades de repelência à água e ao óleo dos materiais funcionalizados apresenta-se a descrição da técnica de medição dos ângulos de contacto.

2.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada

A espectroscopia vibracional FTIR é uma das técnicas analíticas importantes na caracterização de materiais, pois permite a identificação de grupos funcionais. Qualquer tipo de amostra pode ser analisado de forma não invasiva, é relativamente rápida, simples e pouco dispendiosa. Esta técnica permite identificar, caracterizar e elucidar sobre a estrutura, monitorizar reações, e também é usada no controlo e garantia de qualidade, uma vez que se obtém informação acerca da composição molecular e estrutural⁹⁴.

Os fundamentos teóricos desta técnica baseiam-se na interação da matéria com a radiação eletromagnética, numa região do espectro eletromagnético que se divide em três regiões distintas: o infravermelho próximo, médio e longínquo. O intervalo de maior interesse, especialmente usado na identificação de grupos funcionais, é $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, zona do infravermelho-médio. Quando há absorção de radiação de IV numa amostra ocorre alterações nos movimentos vibracionais dos átomos da molécula. A frequência das vibrações depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria. Apenas os modos vibracionais que alteram o momento dipolar da molécula são detetados através desta técnica⁹⁵. O espectro de infravermelho relaciona a absorvância, geralmente representada na forma de transmitância, em função da frequência, proporcional à energia, expresso em número de onda (cm^{-1}). Poderá afirmar-se que o espectro de infravermelho é único e característico de cada composto, constituindo as suas “impressões digitais”^{95,96}.

Em certos casos, os aparelhos de FTIR encontram-se acoplados com acessórios de Refletância total atenuada (ATR, Attenuated total reflectance). O modo de ATR é um

dos vários modos de obtenção de espectros de infravermelho. A amostra é colocada em contacto com a superfície de um cristal ótico, de selenieto de zinco ou de germânio. A radiação de IV proveniente da fonte passa através do cristal, incidindo várias vezes na superfície da amostra. Quando o ângulo de incidência na interface amostra/cristal excede o ângulo crítico, a reflexão total interna da radiação ocorre, e uma onda evanescente é estabelecida na interface. A amostra interage assim, com a onda evanescente, resultando na absorção da radiação pela amostra, que corresponde ao espectro dessa mesma amostra⁹⁷.

Na Tabela 3 pode-se observar as bandas características da componente orgânica (celulose, hemicelulose e lenhina) e da componente inorgânica maioritária, a SiO_2 .

Tabela 3 – Grupos funcionais presentes na celulose e compostos organossilanos⁹⁸.

Número de onda/ cm^{-1}	Grupos funcionais
Celulose e derivados	
3575-3125	OH estiramento (banda larga e forte), típica em ligações Si-OH e H_2O fisicamente adsorvida
1750-1725	C=O estiramento
1635-1600	OH deformação
1480-1435	- CH_2 deformação
~1375	-CH deformação
~1340	OH deformação
~830	CH_2 deformação
Compostos organossilanos	
3700-3200	Si-OH, O-H estiramento (geralmente, surge uma banda larga) Si-O-Si, Si-O estiramento, duas bandas de igual intensidade
1090-1010	Cadeias siloxano absorvem a $\sim 1085 \text{ cm}^{-1}$ e 1020 cm^{-1} , a intensidade pode aumentar consoante o comprimento da cadeia Siloxanos cíclicos apresentam apenas uma banda, embora uma segunda banda seja observada para tetrâmeros e anéis largos
1020-1010	Si-O (SiO) ₃ trimeros cíclicos, estiramento assimétrico
1100-1000 ~800	Siloxanos $-(\text{SiO})_n-$, estiramento simétrico
955-830	Si-O (grupos silanol Si-OH) estiramento assimétrico

2.2. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica que avalia a variação de massa em função de uma temperatura pré-definida numa atmosfera específica (inerte, oxidante, redutora ou vácuo). Existem três métodos termogravimétricos: a termogravimetria dinâmica, na qual amostra é aquecida com uma rampa de aquecimento a velocidade constante; a termogravimetria isotérmica que analisa a variação de massa da amostra em função do tempo, a temperatura constante. E ainda,

outro modo é o aquecimento da amostra até massa constante numa série de patamares de temperatura^{99,100}.

Os resultados são apresentados sob a forma de uma curva termogravimétrica, na qual a massa ou percentagem da massa (eixo das ordenadas) é representada em função de temperatura e/ou tempo (eixo das abcissas).

Uma apresentação complementar é a primeira derivada da curva termogravimétrica em função do tempo ou da temperatura, a termogravimetria diferencial (DTG). A variação de massa de uma amostra traduz-se em patamares na curva de TGA e picos exotérmicos na curva de DTG.

Neste trabalho a utilização de TGA permitiu avaliar a degradação térmica da casca de arroz em atmosfera de ar. Os estudos da análise térmica da casca de arroz sugerem a existência de 3 zonas de degradação na decomposição oxidativa da casca: no intervalo 50-150 °C ocorre perda de água fisicamente adsorvida; de 150 a 325 °C ocorre decomposição dos principais componentes orgânicos e no intervalo 325-600 °C ocorrem reações que envolvem intermediários^{22,101,102}. Por sua vez, os materiais de SiO₂ preparados podem apresentar perdas de massa até cerca de 200 °C devido à presença de componentes voláteis, nomeadamente, água adsorvida e/ou solventes residuais e ainda, a decomposição do *template* e do organossilano (no caso dos materiais modificados e funcionalizados, respetivamente), bem como a desidroxilação da SiO₂, podem prolongar-se até aos 500-800 °C^{90,103,104}.

2.3. Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto

A isotérmica de adsorção-dessorção gasosa é uma técnica de caracterização amplamente utilizada na avaliação das propriedades superficiais e texturais de diferentes materiais sólidos, como é o caso dos materiais catalíticos e de suporte¹⁰⁵ através da determinação de parâmetros como a área superficial específica e a distribuição do diâmetro e volume do poro.

Para uma melhor compreensão do fenómeno de adsorção é imprescindível distinguir adsorção física, ou Fisissorção (processo reversível e o mais recorrente) que envolve, unicamente, forças de van der Waals, comum a temperaturas baixas, e adsorção química (Quimissorção), na qual ocorre a formação de uma ligação covalente, que pode ser irreversível, entre o adsorvível e a superfície do adsorvente, comum a altas temperaturas¹⁰⁶.

Uma isotérmica de adsorção estabelece a relação entre a quantidade adsorvida e a pressão de equilíbrio do gás a temperatura constante, e ocorre quando uma superfície sólida, previamente desgaseificada, estabelece contacto com um fluido (pode

ser um gás/vapor ou um líquido). Quando o gás ou vapor (absorvível) acumula junto da superfície sólida (absorvente), origina-se uma interface sólido-gás (adsorvato).

A representação gráfica tem no eixo horizontal, a pressão relativa (p/p^0), que significa a razão entre pressão no equilíbrio e a pressão de saturação do absorvível. A pressão relativa varia entre 0 e 1, ou seja, quando $p=0$ e $p=p^0$ respetivamente, o que significa que ocorreu a condensação (passagem ao estado líquido) do gás absorvível. No eixo vertical encontra-se representado a quantidade absorvida, normalmente expressa em volume (cm^3/STP), de um gás padrão a 0°C e 1 atm ¹⁰⁷.

Em geral, os possíveis mecanismos de adsorção são: adsorção em microporos; adsorção em multicamadas sobrepostas (adsorção física propriamente dita) e, condensação capilar, onde a pressão de vapor no interior dos poros é inferior à observada para superfícies sem curvatura. A classificação do tipo de isotérmicas de adsorção física foi proposta pela IUPAC¹⁰⁷ e, encontra-se agrupado em seis tipos como demonstra a Figura 9.

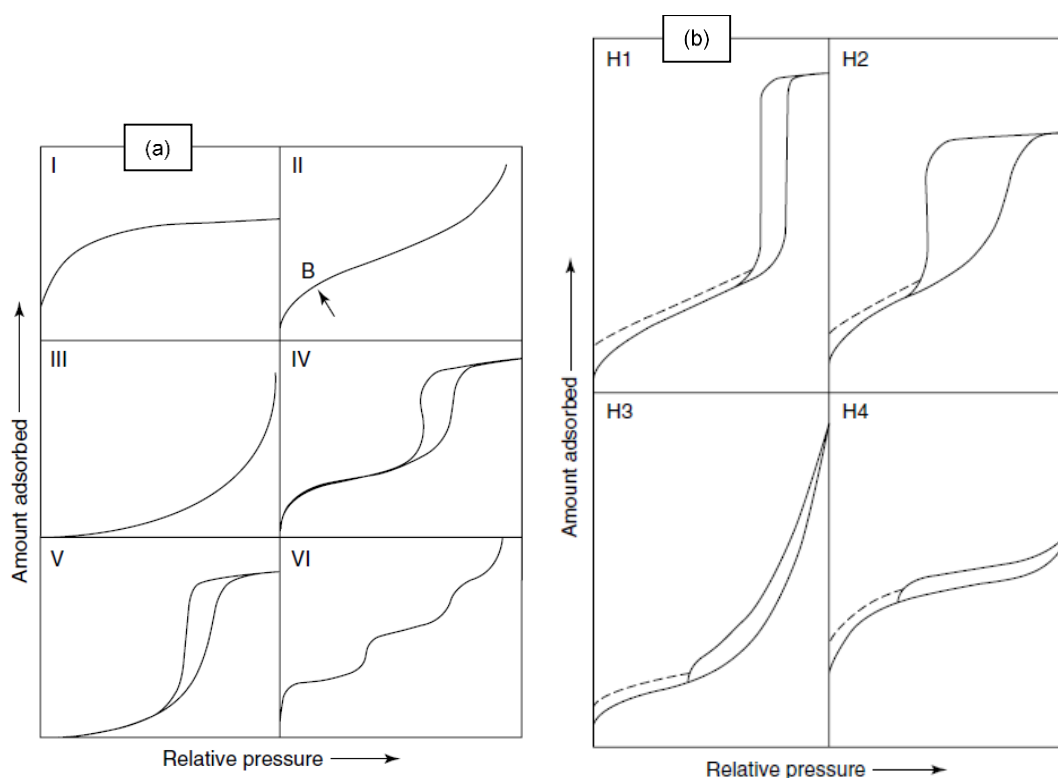


Figura 9 – Tipos de isotérmicas de adsorção física (a) e tipos de curvas com histerese (b) (reproduzido de ¹⁰⁵).

A isotérmica reversível de *tipo I* é ligeiramente côncava no início, e apresenta um patamar praticamente plano que começa a definir-se a partir de pressões relativamente baixas, quando p/p^0 tende para 1. Estas isotérmicas são características de sólidos

microporosos com pequenas superfícies externas (por exemplo, carvão ativado e zeólitos). A isotérmica reversível de *tipo II* é típica em materiais não-porosos ou macroporosos, com um mecanismo de adsorção em monocamada-multicamada. No ponto B, observa-se uma seção na isotérmica quase linear, indicativo que a adsorção em monocamada está completa e que se segue a adsorção em multicamada.

A isotérmica reversível de *tipo III* é convexa ao longo do eixo p/p^0 e, por conseguinte, não apresenta um ponto B, logo, não se observa adsorção em monocamada. Nestes casos, as interações adsorvente-adsorvato desempenham um papel importante, são geralmente fracas. A isotérmica de *tipo IV* apresenta um comportamento semelhante às isotérmicas de *tipo II* (adsorção em multicamadas) para pressões relativas baixas. Para um determinado valor de pressão as quantidades adsorvidas aumentam rapidamente alcançando um valor de saturação (condensação capilar). As isotérmicas de *tipo IV* são características de adsorventes mesoporosos. Neste caso, a adsorção monocamada-multicamada nas paredes de mesoporos é seguida de condensação capilar. A isotérmica de *tipo V* é pouco comum e apresenta um perfil muito semelhante à isotérmica de *tipo III* para valores baixos de p/p^0 . Por fim, as isotérmicas do *tipo VI* ocorrem em superfícies uniformes não porosas e representam uma adsorção camada a camada^{105,107}.

Devido à complexidade da superfície da maioria dos materiais, estão associados fenómenos de histerese, indicativo da não coincidência das curvas de adsorção e dessorção em zonas com pressão relativa mais elevada.

A determinação da área de superfície é usualmente calculada pela equação de BET (Brunauer, Emmet e Teller). O modelo, que de um modo geral se aplica para um intervalo de $0,05 < p/p^0 < 0,30$, permite calcular a área específica a partir da seguinte expressão:

$$S_{BET} = n_m^a N_a a_m \quad (7)$$

onde, n_m^a , corresponde à capacidade da monocamada ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$), N_a é o número de Avogadro $6,022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$, e a_m representa a área ocupada por uma molécula de adsorvível (para o N_2 , $a_m = 0,162 \text{ nm}^2$)¹⁰⁷.

O volume de microporos ($V_{\mu\text{poros}}$), bem como a área específica externa podem ser determinados por métodos empíricos (Lippens e Boer) que se baseiam numa comparação entre a isotérmica experimental e isotérmica padrão obtidas em sólidos não porosos. Um método conveniente para detetar desvios entre o sólido em estudo e o padrão não poroso consiste em traçar a curva- t .

Este método consiste em comparar a isotérmica experimental e a respetiva isotérmica padrão. Para isso, representa-se graficamente a quantidade adsorvida (n_a) em função de t .

$$t = \frac{n_a}{n_m^a} \sigma \quad (8)$$

onde, t corresponde à espessura média do filme adsorvido; $\frac{n_a}{n_m^a}$ é relativo ao número médio de camadas monomoleculares, σ representa a espessura de uma monocamda ($\sigma = 0,354 \text{ nm}$ para a molécula de N_2)¹⁰⁵.

A distribuição do tamanho dos poros na região dos mesoporos pode ser obtida pelo método BJH (Barret-Joyer-Halenda). No entanto, quando estão também associados microporos, o método da Teoria Funcional da Densidade (Density Functional Theory, DFT), proporciona uma análise mais realista da distribuição de tamanhos que pode ser obtida a partir da equação 9, na qual $N \frac{p}{p^o}$ é obtido experimentalmente da isotérmica de adsorção e W é a largura dos poros:

$$N \left(\frac{p}{p^o}, W \right) = \text{isotérmica num único poro de largura } W$$

$$N \left(\frac{p}{p^o} \right) = \int_{W_{\min}}^{W_{\max}} N \left(\frac{p}{p^o}, W \right) f(W) dW \quad (9)$$

$$f(W) = \text{função da distribuição do tamanho do poro}^{105}.$$

2.4. Microscopia eletrónica de varrimento com Microanálise de Raios-X

A técnica de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) está centrada na análise microestrutural e, por isso, fornece informação relacionada com as características topográficas, a morfologia, distribuição de fases, estrutura e orientação cristalina e potencial elétrico. Como, normalmente, acopla um espectrómetro de Raios-X (Microanálise de Raios X (EDS) e Espectroscopia de Eletrões Auger) permite determinar a composição elementar e, ainda identificar fases através da captura e análise de padrões de difração (EBSD). A sua potencialidade está inerente à variedade de radiações emitidas na interação de um feixe de eletrões com a superfície de um sólido; ao largo alcance de magnificação (3x a 150 000x) e à elevada profundidade de campo¹⁰⁸.

O fundamento teórico consiste no varrimento sequencial da superfície da amostra por um feixe de eletrões de elevada energia cinética (1-30 keV), com cerca de 2-10 nm de diâmetro. Da interação do feixe de eletrões com a amostra resulta a emissão de radiação, nomeadamente eletrões secundários (ES), eletrões retrodifundidos (ER), Raios-X, eletrões Auger como está representado na Figura 10. As imagens de SEM são construídas com base na deteção das radiações em cada ponto.

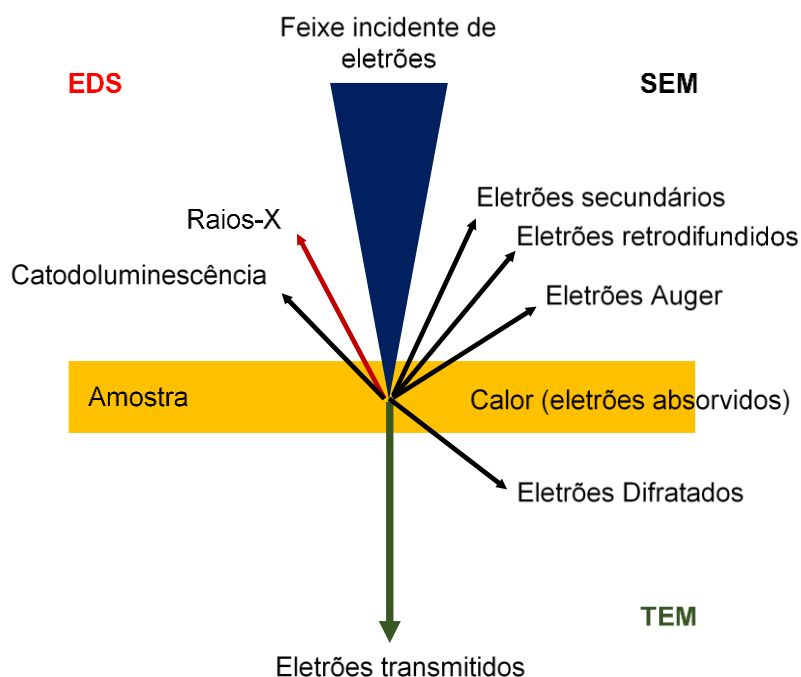


Figura 10 – Tipos de radiação emitida por uma amostra quando submetida a um feixe de elétrons (adaptado de ¹⁰⁸).

Os ES são elétrons de baixa energia (2 a 5 eV) resultantes de uma interação inelástica dos elétrons primários (feixe eletrónico) e dos ER, embora a sua proveniência maioritária seja a partir do feixe de elétrons. A profundidade a partir da qual um ES consegue “escapar” é, geralmente, entre 5 a 50 nm, devido à sua baixa energia. O facto de os ES provirem de um pequeno volume de interação, torna possível a obtenção de imagens com elevada resolução. A intensidade de ES é uma função da orientação da superfície em relação ao feixe e ao detetor e, portanto, produz uma imagem do contraste topográfico da amostra¹⁰⁹.

A emissão de ER resulta de interação elástica ou de perdas de energia. Estes constituem a maioria dos elétrons emitidos e a sua energia média é muito maior do que a energia dos ES. Uma vez que os ER provêm da camada mais profunda da amostra, a intensidade do sinal é uma função do número atómico médio local (Z) da amostra e do feixe eletrónico, que se refletirá na resolução das imagens. Deste posicionamento depende grande parte da qualidade referente ao contraste topográfico. Elementos mais pesados (amostras com maiores Z) produzem mais ER. Torna-se, assim, bastante útil para produzir imagens com composição de fases, nas quais as fases com Z mais elevado aparecem mais brilhantes do que as fases com Z inferior. Na análise destes elétrons é necessário ter especial atenção ao ângulo de incidência entre o feixe e a superfície da amostra, pois influencia grande parte da qualidade referente ao contraste topográfico¹⁰⁹.

A técnica de microanálise mais utilizada baseia-se na detecção de Raios-X, Microanálise de raios X (EDS). Esta permite uma análise qualitativa e semi-quantitativa dos elementos químicos na superfície dos materiais. A emissão de raios X ocorre após ionização dos átomos da superfície por um feixe de elétrons de radiação primária (excitação). A partir da radiação detetada (raios X emitidos da superfície), é possível obter informação segundo a energia de emissão de raios X característica dos átomos dos elementos que compõem a amostra^{108,109}.

As amostras para poderem ser caracterizadas por SEM têm de satisfazer as seguintes condições: apresentar boa condutividade elétrica superficial (amostras não condutoras necessitam da aplicação de um revestimento ultrafino de um material condutor); estabilidade em alto-vácuo; estabilidade físico-química sob ação do feixe de elétrons.

2.5. Avaliação das propriedades de repelência à água e ao óleo

A molhabilidade é uma propriedade importante das superfícies e está relacionada com a tendência que um líquido tem de se espalhar ou não sobre uma determinada superfície. Quando um dado líquido entra em contacto com um sólido, sob condições bem definidas (por ex. p, T), ou forma-se um filme contínuo ou gotas discretas com uma forma bem definida: ângulo de contacto do líquido. Considere-se uma gota de um líquido que repousa sobre uma superfície sólida, plana e horizontal representado na Figura 11¹¹⁰.

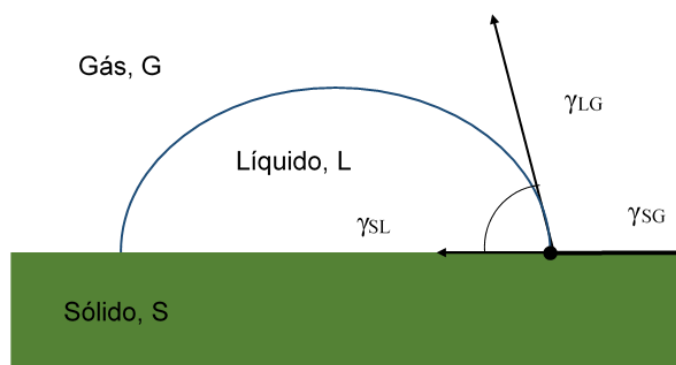


Figura 11 – Representação esquemática do ângulo de contacto formado entre a gota líquida e a superfície sólida, lisa e homogênea (adaptado de ¹¹⁰).

O ângulo de contato (θ) é então definido como o ângulo formado pela intersecção da interface sólido-líquido (S-L) e a interface líquido-gás (L-G), geometricamente definidas através de um plano tangente ao perfil da gota ao longo da interface L-G e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado. A medição dos

ângulos de contacto retrata de forma quantitativa o espalhamento do líquido na superfície sólida. Teoricamente, o ângulo de contato entre a gota de um líquido com uma dada tensão superficial e uma superfície sólida depende da relação entre as forças adesivas e coesivas em causa. Quando as forças de adesão S-L são superiores às forças coesivas do líquido, tal favorece a molhagem da superfície sólida. As forças adesivas tendem a fazer com que a gota se espalhe sobre a superfície, enquanto as forças coesivas tendem a fazer com que a gota se contraia numa superfície mínima¹¹¹.

Idealmente, a forma de uma gota é determinada pela tensão superficial do líquido. Num líquido puro, cada molécula é puxada com igual força em todas as direções pelas moléculas vizinhas, resultando numa força líquida igual a zero. No entanto, as moléculas expostas à superfície não têm moléculas vizinhas em todas as direções para proporcionar esse equilíbrio de forças. Assim, essas moléculas são puxadas para o interior pelas moléculas vizinhas, originando a criação de uma pressão interna. Como resultado, o líquido contrai a sua área de superfície para manter a menor energia livre de superfície⁸⁸.



Figura 12 – A tensão superficial é causada pelo desequilíbrio de forças do líquido na superfície (reproduzido de ⁸⁸).

A equação de Young relaciona as tensões interfaciais em jogo com o ângulo de contacto e é o parâmetro que define a molhagem de uma superfície no equilíbrio – equação 10.

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cdot \cos\theta_c \Leftrightarrow \cos\theta_c = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (10)$$

Quando o ângulo de contacto é inferior a 90°, o molhamento da superfície é favorável, então diz-se que o líquido molha a superfície do sólido (hidro/oleofílico). Quando um líquido se espalha por uma superfície sólida, aumenta a área interfacial S-L e L-G e diminui a S-G. Se os ângulos de contacto são superiores a 90°, geralmente significa que o líquido não se espalha por uma superfície sólida e forma gotas com um ângulo de contacto. Entre 90° < θ < 150°, considera-se que o líquido molha fracamente o sólido (hidro/oleofóbico). Por outro lado, quando $\theta > 150^\circ$, tem-se que o líquido não molha o sólido (superhidro/oleofóbico). Este é o caso limite quando não há adesão entre as fases líquido/sólido^{88,112}.

Capítulo 3

Parte experimental

3. Parte experimental

Neste capítulo apresenta-se a descrição dos reagentes, solventes, os procedimentos utilizados na preparação e funcionalização dos materiais à base de sílica a partir da casca de arroz. Refere-se ainda, à instrumentação, técnicas e procedimentos usados na caracterização dos materiais de sílica obtidos.

3.1. Reagentes e solventes

Todos os reagentes e solventes foram usados sem purificação adicional. Os reagentes hidróxido de sódio (p.a.) e o ácido clorídrico (solução aquosa, 37%) foram adquiridos à VWR (Prolabo). O cloreto de hexadeciltrimetilamónio (CTAC, solução aquosa 25% (m/m)) foi adquirido à Fluka. O organossilano tridecafluorooctiltrietoxissilano (F_{13} TES) foi adquirido à Evonik com a referência Dynasylan F 8261.

O solvente tolueno anidro (99,85%) foi adquirido à Acros Organics. O etanol foi adquirido à Aga, Álcool e Géneros Alimentares S.A..

Também se utilizou água desionizada e óleo mineral foi adquirido à Sigma-Aldrich com a referência M8410.

A casca de arroz foi gentilmente cedida pela empresa unipessoal Avelino Brilhante de Aveiro, Portugal.

3.2. Instrumentação e procedimentos usados na preparação e caracterização dos materiais de sílica

A moagem das amostras de casca de arroz foi realizada num moinho de esferas da marca Retsch, modelo S100.

O tratamento térmico das amostras foi realizado num forno elétrico equipado com um programador automático BENTRUP TC88, com subida de temperatura pré-definida em atmosfera de ar.

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier das amostras obtidas foram adquiridos num espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum 100 Series com um acessório de ATR. Foram efetuadas 16 ciclos de varrimento no intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} .

A análise elementar de C, H, N e S foi realizada no departamento de Química da Universidade de Aveiro, num aparelho de marca Truspec 630-200-200.

As análises termogravimétricas foram efetuadas num sistema de termoanálise da marca Perkin Elmer, modelo Thermogravimetric analyser Pyris 1. Foi definida velocidade de varrimento de 5 °C/min num intervalo da temperatura ambiente até 900 °C, em atmosfera de ar com um caudal de 20 cm³·min⁻¹.

As micrografias obtidas por SEM e espectros obtidos por EDS foram adquiridos no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), utilizando um Microscópio Eletrónico de Varrimento ambiental, de alta resolução (Schottky), com Microanálise por Raios X e Análise de Padrões de Difração de Elétrons Retrodifundidos: Quanta 400FEG ESEM / EDAX Genesis X4M. As amostras foram revestidas com filme fino de Au/Pd, por pulverização catódica (sputtering), utilizando o equipamento SPI Module Sputter Coater.

As isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a -196 °C foram determinadas no laboratório de Catálise e Materiais, departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (LSRE/LCM), num aparelho Quantachrome Nova 4200e analyser. As amostras, com uma massa de cerca de 150 mg, foram previamente desgaseificadas durante três horas sob vácuo a 120 °C antes de cada ensaio.

O desempenho em termos do nível de repelência da água e do óleo dos materiais de sílica funcionalizados com uma formulação de fluorocarbonetos comercial foi avaliado através da medição do ângulo de contacto entre a respetiva gota (água e óleo) e a superfície do material em forma de pastilha, tendo sido realizadas no laboratório Têxtil do CITEVE, no equipamento Contact Angle System OCA, da Dataphysics Instruments. Os líquidos utilizados para medir a hidrofobicidade e a oleofobicidade foram água desionizada e óleo mineral, respetivamente. Foi doseada uma gota com um volume de 3 µL, (volume recomendado pelo fabricante para o tipo de medições pretendidas) e exposta, em repouso, na pastilha, onde foi observada por meio da câmara CCD, sendo registada uma imagem digital da gota sobre a superfície, que é visualizada num computador através de um *software* SCA 20 V2. Registou-se o valor de duas medições para cada amostra, calculou-se a média e classificou-se a superfície de cada amostra.

3.3. Preparação dos materiais de sílica

A recuperação da sílica a partir do resíduo de casca de arroz foi realizada utilizando dois tipos de metodologias, 1 e 2, que incluem a sua recuperação em meio ácido e básico, respetivamente, para a obtenção de nanopartículas de sílica. Foram, posteriormente, realizadas duas metodologias, 3 e 4, na tentativa de alterar as

propriedades texturais da sílica obtida, nomeadamente, introdução de porosidade através da presença de um agente direcionador de estrutura (tensioativo).

Por último, as sílicas obtidas foram funcionalizadas com o organossilano tridecafluorooctiltrietoxissilano (F_{13} TES) através do método *post-grafting* e co-condensação.

Parte 1 – Recuperação da sílica a partir da casca de arroz

3.3.1. Metodologia 1 – Recuperação em meio ácido

Pesou-se cerca de 10-12 g de casca de arroz e colocou-se num gobelé com H_2O destilada em agitação vigorosa para remover algumas impurezas. Posteriormente, filtrou-se a casca pré-lavada.

Seguidamente, preparou-se uma solução de 250 mL de HCl a 10% (m/m), a qual foi adicionada juntamente com a casca pré-lavada a um balão, e submeteu-se a refluxo durante 1 h. Após o refluxo, filtrou-se, lavou-se a casca, abundantemente, com H_2O destilada, e secou-se a 110 °C durante 12 h, com posterior moagem com um programa de 350 rpm durante 20 min, seguido de 400 rpm durante 15 min. Seguidamente, foi efetuado o tratamento térmico com uma subida de temperatura máxima até aos 700 °C em 2 h e 20 min.

Finalmente, o sólido resultante do tratamento térmico foi disperso num refluxo com H_2O destilada durante cerca de 6 h (1 g:100 mL), e posterior secagem a 110 °C durante a noite.

3.3.2. Metodologia 2 – Recuperação em meio básico

Esta metodologia envolveu, essencialmente, duas fases: a preparação da solução de silicato, e posterior obtenção de um gel de sílica.

Primeiramente, pesou-se cerca de 10-12 g de casca de arroz e colocou-se num gobelé com H_2O destilada em agitação vigorosa para remover algumas impurezas e, filtrou-se a casca pré-lavada. Seguidamente, submeteu-se a casca a um refluxo em H_2O destilada (cerca de 300 mL) durante 1 h, e ao tratamento térmico com uma subida de temperatura máxima até aos 600 °C em 2 h. Após o tratamento térmico, seguiu-se a solubilização/extração a sílica em meio básico; submeteu-se o sólido resultante do tratamento térmico, a refluxo durante 1h numa proporção 6 SiO_2 :4 NaOH % (m/m). Misturaram-se 10 mL de água destilada com 10 mL de etanol e colocou-se a mistura a 60 °C, mantendo-se a agitação. Adicionou-se, cerca de 10 mL da solução de silicato,

gota-a-gota. Fez-se adição de uma solução de HCl 0,5 mol·dm⁻³, muito lentamente, cerca de 1 mL/min, até atingir um pH aproximadamente igual 5. Após 2 h de reação, centrifugou-se durante 20 min a 9000 rpm. Realizaram-se cerca de 4 lavagens com H₂O/Etanol 1:1. Secou-se a 110 °C durante 12 h.

Na Figura 13 encontra-se um esquema que resume os pré-tratamentos e tratamentos térmicos que visam a recuperação da sílica a partir da casca de arroz.

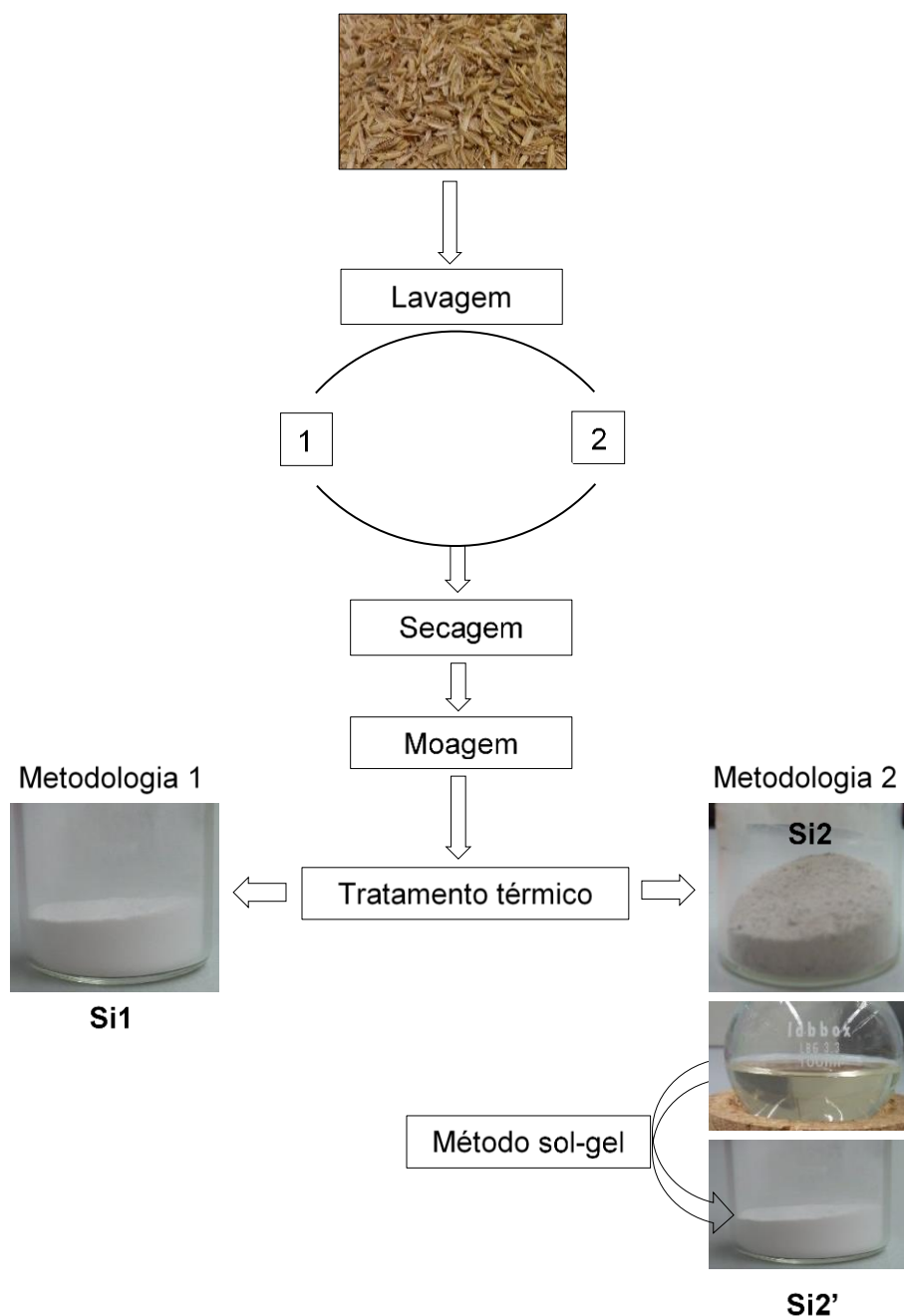


Figura 13 – Esquema ilustrativo do procedimento global de recuperação de sílica a partir da casca de arroz.

Parte 2 – Modificação das propriedades texturais

Recorreu-se ao uso de um *template* para avaliar a sua influência nas propriedades texturais dos materiais de sílica obtidas nas metodologias 1 e 2. Para promover a porosidade dos materiais de sílica, estes foram adicionados a uma solução aquosa contendo um agente tensioativo catiónico, o CTAC.

3.3.3. Metodologia 3

Nesta metodologia usaram-se dois precursores de sílica obtidos a partir da metodologia 1. O primeiro precursor de sílica consiste na casca moída após lavagem 1, (metodologia 3.1). O segundo precursor consiste no material de sílica obtida pela metodologia 1 (metodologia 3.2).

O procedimento experimental realizado foi: para um balão adicionaram-se 0,91 mL de solução de HCl 37% (m/m) em 21,6 mL (1,2 mol) de H₂O destilada. Seguidamente, adicionou-se 2 mL (0,002 mol) de uma solução aquosa de CTAC a 25% (m/m) lentamente e colocou-se a mistura resultante à temperatura ambiente durante 10 min, em agitação vigorosa. Posteriormente, pesou-se cerca de 0,6 g do precursor, e adicionou-se, cuidadosamente, à mistura anterior. Deixou-se a reagir em refluxo a 60 °C durante 18 h. Após 18 h de reação, centrifugou-se o sólido e lavou-se com H₂O destilada para remover excesso de tensioativo e, secou-se o filtrado a 110 °C durante 12 h.

Na metodologia 3.1, a extração do agente tensioativo foi efetuada por calcinação a 700 °C durante 2 h e 20 min. Por sua vez, na metodologia 3.2, a remoção do template foi efetuada através de dois refluxos com solução etanólica de nitrato de amónio (20 g/L), e outros dois com solução etanólica de ácido clorídrico (5 g/L). Por fim, centrifugou-se duas vezes com etanol, e secou-se a 80 °C numa estufa durante a noite.

3.3.4. Metodologia 4

Misturaram-se 10 mL de água destilada, 10 mL de etanol e 2 mL de CTAC a 25% (m/m), e colocou-se a solução resultante em agitação à temperatura ambiente, durante 20 min. De seguida, colocou-se a mistura a 60 °C, mantendo-se a agitação. Adicionou-se, a solução de silicato, lentamente. Após alguns minutos, adicionou-se, uma solução de HCl 0,5 mol·dm⁻³ até obter-se um pH, aproximadamente, igual a 5, cerca de 1mL/min. Formou-se um gel de sílica, o qual se deixou em solução durante 2 h. Seguidamente,

dispersou-se o gel de sílica em H₂O/etanol (1:1) e centrifugou-se durante vinte minutos a 9000 rpm. Este passo foi repetido pelo menos 4 vezes.

A extração do agente tensioativo foi efetuada através de dois refluxos com solução etanólica de nitrato de amónio (20 g/L), e outros dois com solução etanólica de ácido clorídrico (5 g/L). Por fim, centrifugou-se duas vezes com etanol, e secou-se a 80 °C numa estufa durante a noite.

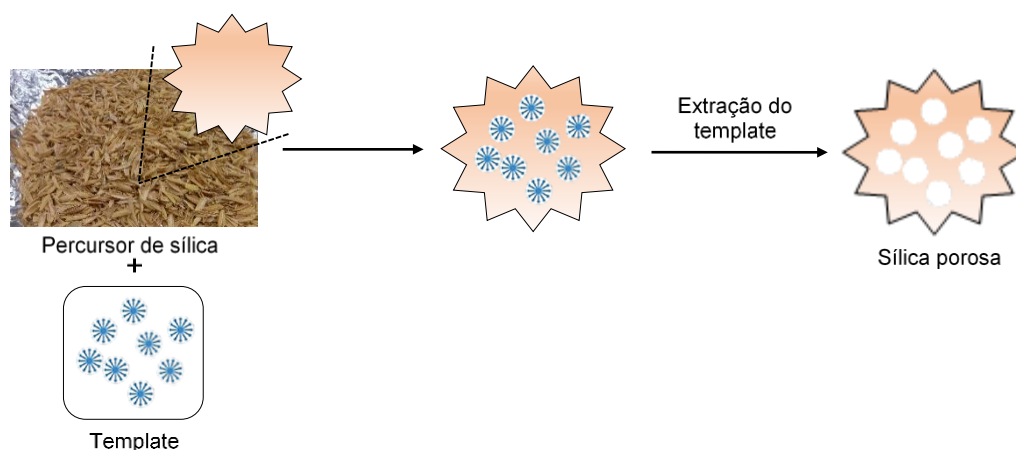


Figura 14 – Esquema ilustrativo da preparação de nanopartículas de sílica mesoporosas.

Parte 3 – Funcionalização com organossilano

3.3.5. Método *post-grafting*

A funcionalização dos materiais sintetizados foi efetuada por reação de sililação, de acordo com a metodologia desenvolvida por García *et al.*¹¹³. A funcionalização foi realizada em atmosfera inerte com um solvente anidro. A proporção de SNPs:silano foi de 500 mg:300 mg, respetivamente. Juntou-se cerca de 500 mg de sílica (previamente seca a 110 °C durante a noite) e 50 cm³ de tolueno anidro. Esta solução foi colocada em agitação e sob atmosfera de azoto. Após 20 min, adicionou-se gota-a-gota, cerca de 0,2 mL de organossilano. De seguida, colocou-se o sistema sob refluxo durante 24 h. O material resultante foi recuperado por centrifugação, durante 20 min a 14°C e a 9000 rpm. Posteriormente, colocou-se o material mais duas vezes em refluxo, para remover o organossilano adsorvido fisicamente na sua superfície. O procedimento consiste em parar a reação após 24 h, posteriormente, recuperar o sólido por centrifugação a 9000 rpm, 14 °C durante 20 – 30 min, e refluxar sob as mesmas condições reacionais durante 1 h, centrifugar novamente. Este passo foi realizado duas vezes, seguido de secagem a 120 °C durante a noite.

3.3.6. Método co-condensação

A funcionalização dos materiais sintetizados foi efetuada de acordo com a metodologia desenvolvida por Pereira *et al.*⁹¹. A partir da metodologia 4, adicionou-se o organossilano após 30 min da adição da solução de CTAC, na proporção 500 mg de sílica:300 mg de organossilano, e deixou-se reagir durante 2 h.

Na Tabela 4 encontram-se as designações atribuídas aos materiais de sílica obtidos a partir das metodologias descritas anteriormente.

Tabela 4 – Resumo dos materiais de sílica preparados pelas metodologias descritas anteriormente.

Metodologia	Material de SiO ₂	Organossilano	Método de funcionalização	Compósito
1	Si1	F ₁₃ TES	<i>Post-grafting</i>	Si1@F13
2	Si2'		-	-
3.1	Si1'		<i>Post-grafting</i>	Si1'@F13
3.2	Si1''			Si1''@F13
4	Si2'_CTAC Si2''		Co-condensação	Si2'_CTAC@F13 Si2''@F13

Capítulo 4

Resultados e discussão

4. Resultados e discussão

Ao longo deste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados relativos à composição e estrutura da casca de arroz, ao estudo e caracterização dos materiais de sílica obtidos a partir da casca de arroz pelas diferentes metodologias, e discutir-se-á ainda, a caracterização dos materiais de sílica após modificação textural da superfície com o tensoativo catiónico CTAC, e a posterior funcionalização com o organossilano F_{13} TES.

4.1. Composição e morfologia da casca de arroz

A casca de arroz apresenta na sua composição química, maioritariamente, matéria orgânica (celulose, lenhina e hemicelulose) e óxidos de metais e semi-metais, entre os quais predomina a sílica^{6,8}. Como tal, caracterizou-se por FTIR-ATR, de modo a verificar a existência dos componentes maioritários através da análise da estrutura química e identificação de grupos funcionais na superfície da casca de arroz. Na Tabela 3 apresentada no capítulo 2, estão descritas as principais bandas vibracionais de alguns dos componentes presentes na casca de arroz, e na Figura 15 apresenta-se o espectro vibracional da casca de arroz.

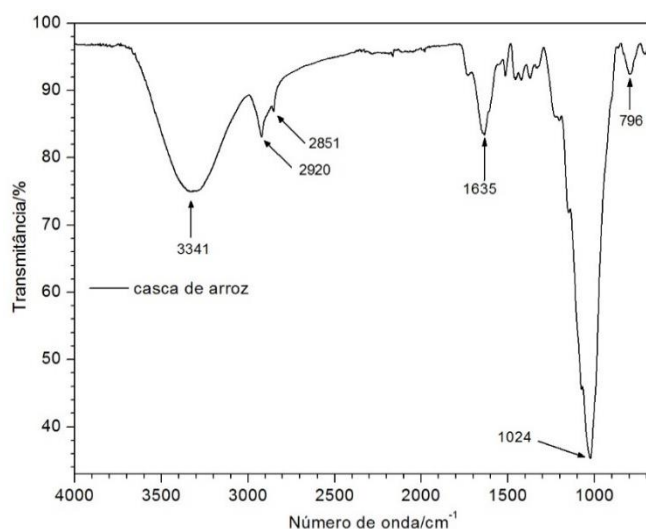


Figura 15 – Espectro de FTIR-ATR da casca de arroz.

O espectro de FTIR-ATR da casca de arroz apresenta uma banda larga e forte entre 3700-3000 cm^{-1} com um máximo, aproximadamente, a 3341 cm^{-1} correspondente às vibrações do estiramento O-H atribuída à ligação O-H característica dos grupos silanol (Si-OH) e das moléculas de H_2O fisicamente adsorvidas na superfície de um

sólido e grupos O-H presentes na celulose, hemicelulose e lenhina^{98,114}. A banda vibracional a 2920 cm^{-1} e, menos intensa, a 2851 cm^{-1} correspondem às vibrações do estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H em grupos metilo ($-\text{CH}_3$) e metileno ($-\text{CH}_2-$), que se encontram na estrutura da celulose, hemicelulose e lenhina^{29,114}.

Na Figura 16 observa-se com detalhe a região dos 2000 aos 650 cm^{-1} , região onde se encontram a maioria das bandas presentes na casca de arroz. A banda a 1730 cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento da ligação C=O típica de grupos cetona e aldeído na hemicelulose^{29,114}, enquanto a banda a 1635 cm^{-1} é característica da vibração de deformação O-H da molécula de H_2O . Aproximadamente a 1608 cm^{-1} , pode ser atribuída a vibrações correspondentes ao estiramento das ligações -CO and -C-OH²⁹ de grupos cetona e aldeído. No intervalo entre 1462 e 1372 cm^{-1} corresponde às vibrações de deformação $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}$, e estiramento C-O de grupos carboxílico²⁹. Na região entre os 1200 e 1000 cm^{-1} observam-se várias inflexões resultantes da sobreposição entre as bandas de estiramento da ligação C-OH e da ligação Si-O do grupo siloxano (Si-O-Si)^{29,115}.

Nos diferentes grupos em que o Si pode estar inserido, por exemplo, o siloxano, Si-O-Si e o silanol, Si-OH, é possível distingui-los e identificá-los por FTIR-ATR. A banda muito intensa a 1024 cm^{-1} corresponde às vibrações do estiramento assimétrico Si-O, do grupo siloxano (Si-O-Si) típico em tetraedros¹¹⁴, por sua vez a banda a 796 cm^{-1} está associado ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si. Por último, observou-se uma banda muito fraca a 864 cm^{-1} , típica da ligação Si-OH nos grupos silanol que, normalmente, surgem a $\sim 900\text{ cm}^{-1}$. A sua baixa intensidade pode dever-se ao estabelecimento de pontes de hidrogénio na superfície do sólido.

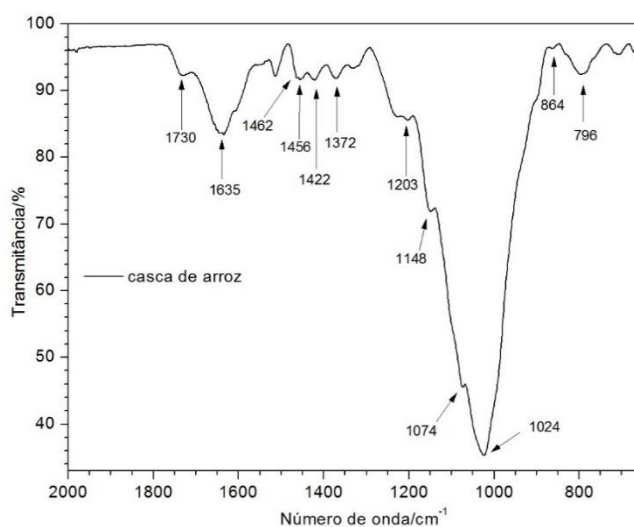


Figura 16 – Espectro de FTIR-ATR da casca de arroz ampliado no intervalo entre 2000 e 650 cm^{-1} .

A casca de arroz foi também caracterizada por SEM-EDS. As imagens de SEM e o mapeamento elementar por EDS da superfície interna e externa encontram-se representadas nas Figuras 17 e 18, respetivamente. Morfologicamente apresenta uma estrutura globular, na qual os principais componentes estão interligados fortemente entre si^{29,116}. O lado côncavo da casca corresponde à epiderme interna (A) e o lado convexo corresponde à epiderme externa (B), ou superfície da casca.

A Figura 17A permite verificar que a epiderme interna da casca apresenta, aparentemente, uma superfície estriada e completamente lisa, enquanto a epiderme externa (Figura 17B), tem uma superfície mais rugosa, ondulada, com um arranjo altamente organizado e linear. Em geral, a superfície externa apresenta um cume que separa duas superfícies inclinadas que se assemelham a protuberâncias cónicas dispostas pontual e paralelamente^{29,31,116}.

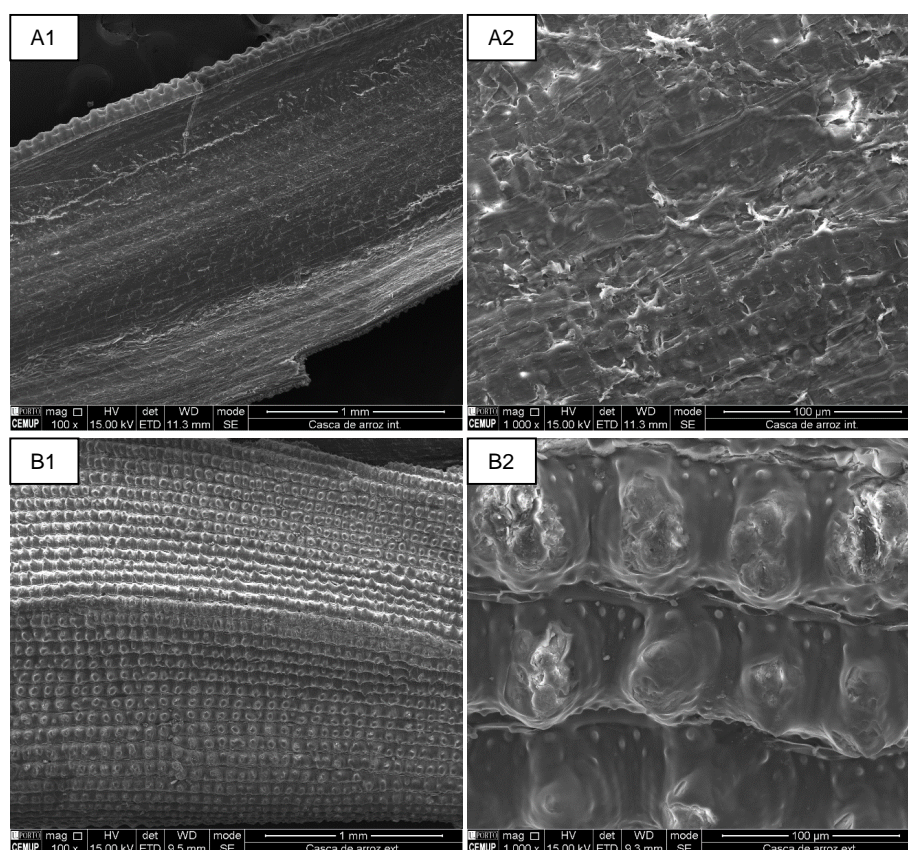


Figura 17 – Micrografias de SEM obtida em modo de elétrons secundários (SE) da casca de arroz: (A) camada interna e (B) camada externa com baixa (A1, B1) e elevada (A2, B2) magnificação.

A análise por EDS fornece informação sobre a distribuição dos componentes principais na superfície da casca de arroz representado na Figura 18.

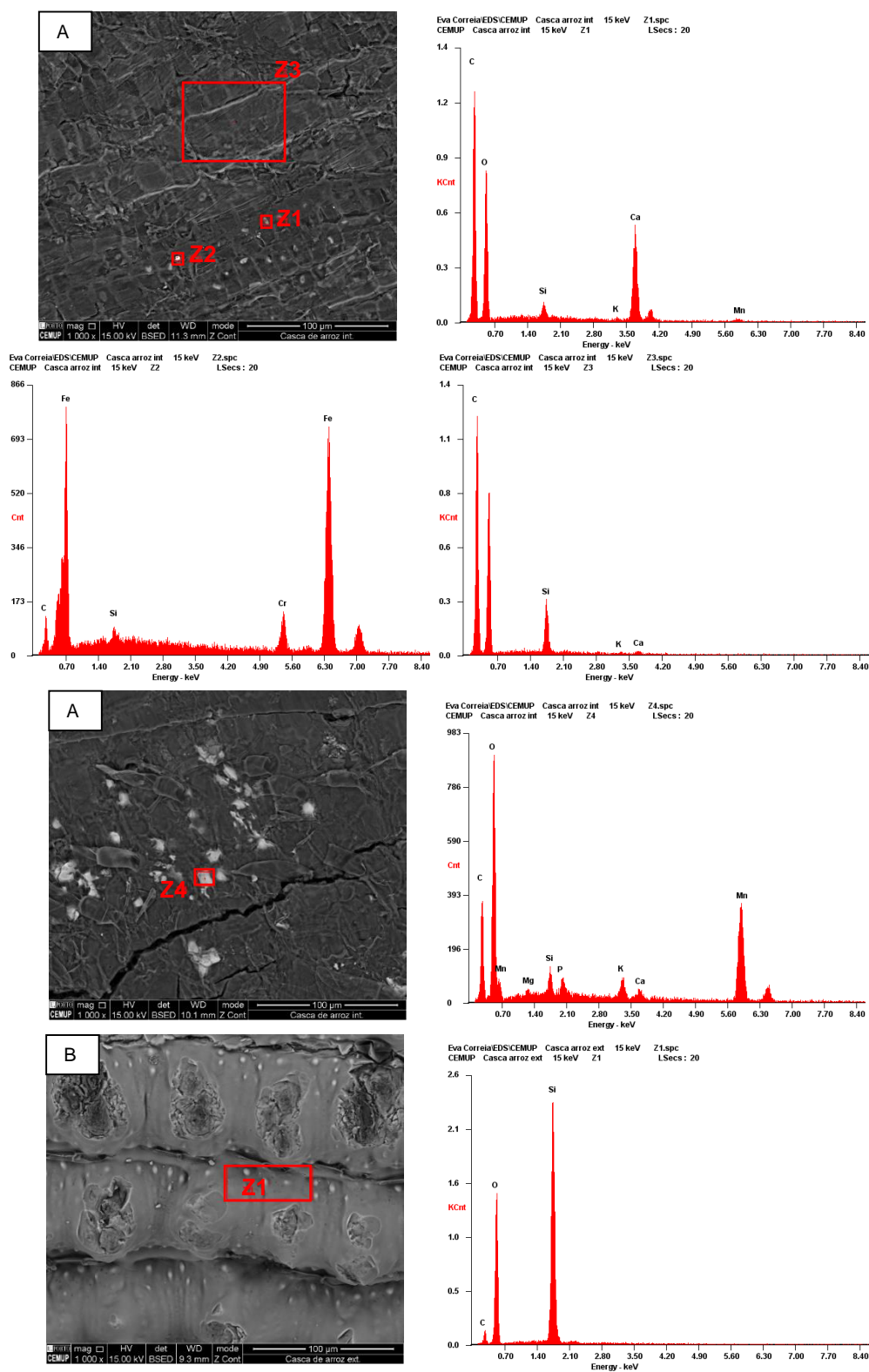


Figura 18 – Espectro de EDS da casca de arroz: (A) camada interna e (B) camada externa.

Na camada interna (Figura 18A), usando o modo de elétrons retrodifundidos (ER) é possível obter um contraste de brilho que permite identificar nos pontos mais brilhantes (elementos com número atômico, Z, mais elevado) alguns dos elementos descritos na

literatura que correspondem aos componentes inorgânicos encontrados na casca de arroz (ex. ferro, potássio, sódio), para além do silício. Nas zonas mais escuras da camada interna, predomina o elemento carbono, logo contém menor quantidade de silício.

Na Figura 18B encontra-se representado o espectro EDS da camada externa da casca de arroz, na qual observa-se que predomina o elemento silício, logo, a maior parte da sílica deve encontrar-se presente nesta região, estando particularmente concentrada nas saliências.

O brilho nas imagens obtidas através do modo ER indica a presença de silício e outros elementos inorgânicos. As regiões que demonstram pouco ou nenhum brilho contêm quantidades muito mais baixas de sílica.

A análise elementar permitiu obter a composição total da casca de arroz para os elementos mais relevantes. Na Tabela 5 apresenta-se a composição dos elementos carbono, hidrogénio, oxigénio, azoto e enxofre em % (m/m), na casca de arroz.

Tabela 5 – Resultados da análise elementar em % (m/m) e comparação com valores de literatura.

Casca de arroz	Análise elementar % (m/m)	Literatura ⁸
C	42,24	38,83
H	5,48	4,75
O	31,49	35,47
N	0,34	0,52
S	-	0,05

Nota: Na análise da amostra não se obteve valores para o elemento enxofre, S

Os resultados da análise elementar permitiram verificar que os maiores constituintes da casca de arroz são o carbono e o oxigénio, normalmente, apresentam valores compreendidos entre 30-60 e 30-40% (m/m), respetivamente. O hidrogénio é o terceiro elemento mais abundante, tipicamente, 5 a 6% (m/m). Também podem ser encontrados outros elementos, nomeadamente, azoto, enxofre e cloro, embora em quantidades inferiores, normalmente, <1% (m/m). Estes elementos compõem a estrutura dos principais componentes orgânicos da biomassa, a celulose, a hemicelulose e a lenhina, inclusive em proteínas, açúcares simples, amidos, água, etc.

4.2. Recuperação da sílica a partir da casca de arroz

Na recuperação da sílica a partir da casca de arroz foi utilizado um processo de purificação devido à estrutura e composição química complexa. Por este motivo delineou-se um procedimento que permitisse a obtenção de sílica com elevado grau de pureza através de um pré-tratamento com diferentes condições de lavagem (solução de



ácido clorídrico, HCl na metodologia 1 e H₂O desionizada na metodologia 2), seguido de um tratamento térmico, tal como descrito no capítulo 3.

4.2.1. Pré-tratamento da casca de arroz

O pré-tratamento consistiu numa lavagem com solução de HCl a 10% (m/m) e em H₂O desionizada com o propósito de remover impurezas constituídas por elementos metálicos sob a forma de óxidos, habitualmente encontradas na casca de arroz (K, Na, Mg, Ca, entre outros)^{6,8,10}, e que foram observados através da análise por EDS anteriormente representada na Figura 18.

Na Tabela 6 encontram-se resumidos os principais resultados relativo à etapa de lavagem com solução de HCl e com H₂O desionizada. Na lavagem 1 (solução de HCl) observou-se uma perda de massa de ~50% (m/m) enquanto na lavagem 2, ocorreu uma perda de massa de ~20%. Também se observou uma ligeira alteração na cor característica da casca. Estas diferenças foram mais significativas na casca submetida à lavagem 1, indicativo de uma eventual remoção mais eficaz das impurezas. Na literatura é descrito que a lavagem ácida provoca a degradação da matéria orgânica, o que permite explicar a alteração da cor, assim como uma perda de massa mais significativa¹¹⁷.

Tabela 6 – Resumo do pré-tratamento realizado na casca de arroz e respetivas perdas de massa.

Amostra	Metodologia	Perda de massa (%) ^a	Cor da amostra
Casca de arroz	1 Lavagem 1 ^b	~50	
	2 Lavagem 2 ^c	~20	

^aA perda de massa representadas foram calculadas por diferença de massa da casca antes e após a lavagem

^brefluxo com solução de HCl a 10% (m/m) durante 1 h

^crefluxo com H₂O desionizada durante 1 h

4.2.2. Análise termogravimétrica

As condições de tratamento térmico da casca de arroz sem lavagem e após as lavagens 1 e 2 foram definidas por análise termogravimétrica.

Através da análise TG foi possível avaliar a degradação da matéria orgânica da casca de arroz em atmosfera de ar com e sem lavagem. A partir de ensaios dinâmicos,

determinou-se o intervalo de temperatura de decomposição da matéria orgânica, temperatura final do ensaio e a massa residual. Os dois parâmetros foram estabelecidos quando se observou um patamar de perda de massa (painel de inclinação nula) no perfil da curva termogravimétrica.

As curvas termogravimétricas das amostras representadas na Figura 19 apresentam o mesmo perfil de perda de massa, sendo possível identificar a existência de 3 regiões de perda de massa, compatível com a informação existente na literatura^{22,101}. As zonas dividem-se em (1) perda de massa abaixo dos 100 °C; (2) perda de massa em torno dos 300 °C, que corresponde à degradação dos componentes orgânicos maioritários (celulose, hemicelulose, lenhina) e, por último (3) perda de massa entre os 300 °C e a temperatura final, varia consoante a lavagem a que se submete a casca, envolve reações com produtos intermediários.

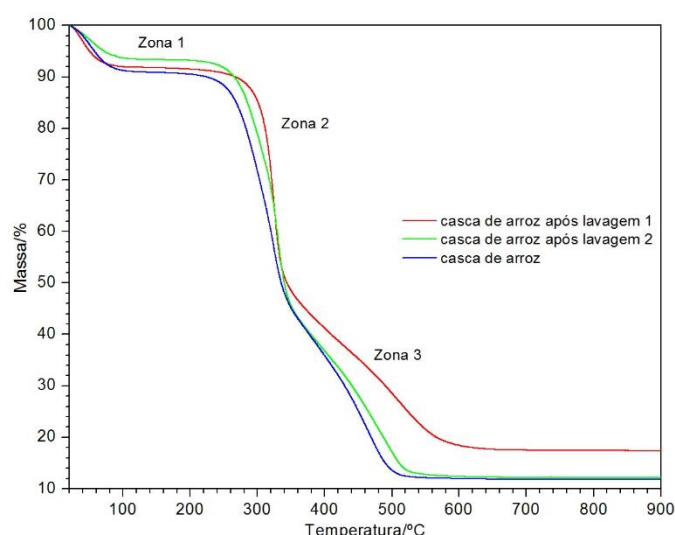


Figura 19 – Curvas termogravimétricas obtidas para as amostras de casca de arroz, casca de arroz após lavagem 1 e casca de arroz após lavagem 2. Ensaio dinâmico realizado da temperatura ambiente até 900 °C, a uma velocidade de varrimento igual a 5 °C/min, em atmosfera de ar.

Para a amostra não submetida a lavagem representada na Figura 19, observa-se a existência de 3 patamares de perda de massa. No primeiro patamar ocorre uma perda de massa de 8,6% no intervalo de temperatura [22-74 °C], devido à perda de água fisicamente adsorvida no material. Segue-se o intervalo [74-265 °C] no qual ocorre uma perda de massa pouco apreciável, cerca de 1,8%. A partir da temperatura 265 °C até à temperatura de 600 °C ocorre uma perda significativa de massa, ~78%, que corresponderá à decomposição da matéria orgânica. A decomposição pode ser dividida em 2 patamares (zona 2 e 3) devido à mudança abrupta no declive na curva termogravimétrica. Na zona 2 observa-se uma perda de massa acentuada no intervalo

[265-342 °C] de, aproximadamente, 44%. Por sua vez, na zona 3, ~[342-600 °C], ocorre uma perda de massa, aproximadamente, 34%.

No perfil das curvas termogravimétricas da casca de arroz após lavagem 1 e 2 representadas na Figura 19 também se observam 3 patamares de perda de massa. Para a casca após lavagem 1, no primeiro patamar ocorre uma perda de massa de 7,7% no intervalo de temperatura [22-64 °C], devido à perda de água fisicamente adsorvida no material. Depois no intervalo [64-308 °C] ocorre uma perda de massa pouco significativa, ~ 1,9%. Na zona 2 do perfil da curva ocorre uma perda de massa no intervalo [308-335 °C] de, aproximadamente, 40%. Por sua vez, na zona 3, ~[335-700 °C], ocorre uma perda de massa, aproximadamente, 33%. Relativamente à casca após a lavagem 2, tem-se uma perda de massa de 6,5% no intervalo [20-83°C] e uma perda de massa de 0,7 de [83-277 °C] no primeiro patamar.

No segundo patamar, ou zona 2, observou-se uma perda de massa de 24,1% no intervalo [227-322 °C], e outra perda de 23,0 % no intervalo [322-343 °C]. Na zona 3 tem-se uma perda de massa de, aproximadamente, 33% no intervalo [343-600 °C].

Nas Figuras 20, 21 e 22 apresentam-se as curvas termogravimétricas e respectivas derivadas para a casca s/ lavagem e após a lavagem 1 e 2, respectivamente. Em todos os termogramas observou-se 3 picos exotérmicos que confirmam a existência de 3 patamares, sendo no pico exotérmico da zona 2 que ocorre uma maior perda de massa, ligeiramente acima dos 300 °C, sugerindo que nesta região se iniciou a decomposição da matéria orgânica da casca de arroz.

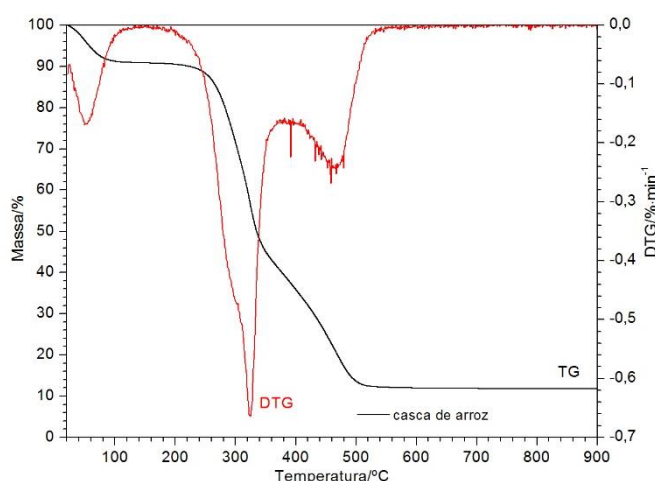


Figura 20 – Curva termogravimétrica e respetiva derivada obtida para a casca de arroz. Ensaio dinâmico realizado da temperatura ambiente até 900 °C, a uma velocidade de varrimento igual a 5 °C/min, em atmosfera de ar.

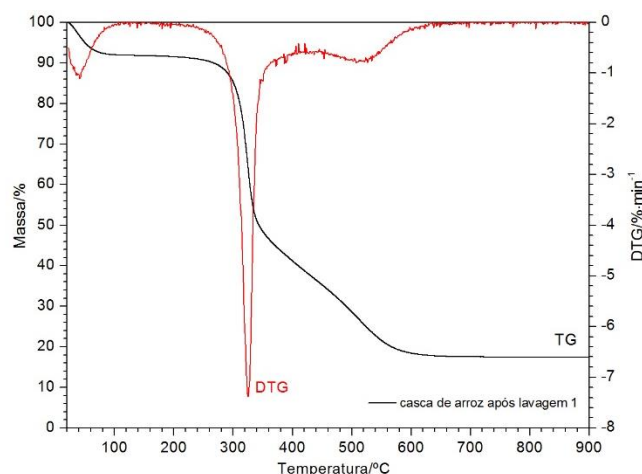


Figura 21 – Curva termogravimétrica e respectiva derivada (DTG) para a casca de arroz submetida à lavagem 1. Ensaio dinâmico da temperatura ambiente até 900 °C, a uma velocidade de varrimento igual a 5 °C/min, em atmosfera de ar.

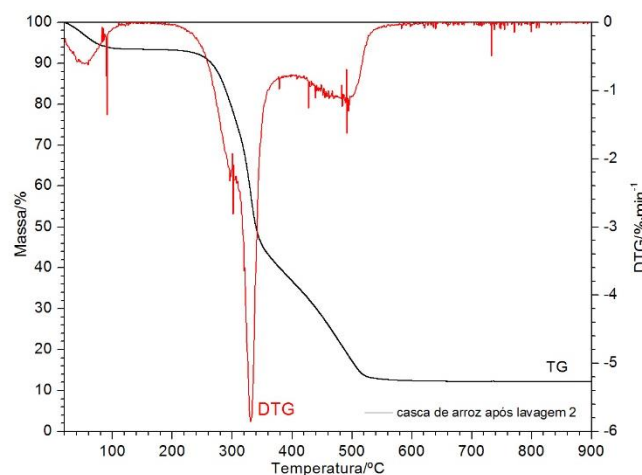


Figura 22 – Curva termogravimétrica e respectiva derivada (DTG) para a casca de arroz submetida à lavagem 2. Ensaio dinâmico da temperatura ambiente até 900 °C, a uma velocidade de varrimento igual a 5 °C/min, em atmosfera de ar.

A análise TG permitiu confirmar que ocorre degradação de matéria orgânica durante a lavagem ácida, uma vez que a perda de massa no intervalo de decomposição da matéria orgânica é menor comparado com as outras amostras, assim como a perda de massa total. Estes resultados foram também observados por outros autores^{22,23,101}.

Na Tabela 7 encontram-se resumidos os resultados obtidos relativo aos intervalos de temperatura e perdas de massa em cada zona de degradação.

Assim, dependendo do pré-tratamento, pode ter-se diferentes temperaturas finais de degradação, e conseqüentemente, diferentes percentagens de resíduo final. Verificou-se no final dos ensaios que, apenas a amostra submetida à lavagem 1 apresentava um sólido residual completamente branco, sendo que os outros sólidos residuais apresentavam uma cor cinzenta, o que confirma que a lavagem ácida permite obter uma decomposição da matéria orgânica mais eficiente.




Tabela 7 – Resumo das percentagens de massa parciais e totais obtidas através da análise termogravimétrica^a.

Casca de arroz	Zona de degradação					Perda de massa total (%)
	1		2		3	
	Perdas de massa parciais (%)					
Sem lavagem	8,6 [22-74 °C]	1,8 [74-265 °C]	43,9 [265-342 °C]		33,7 [342-600 °C]	88,0
	Massa residual (%)					12,0
	Massa residual no final do ensaio (%)					11,8
Lavagem 1	7,7 [22-64 °C]	1,9 [64-308 °C]	39,8 [308-335 °C]		33,1 [335-700 °C]	82,5
	Massa residual (%)					17,5
	Massa residual no final do ensaio (%)					17,4
Lavagem 2	6,5 [20-83 °C]	0,7 [83-277 °C]	24,1 [277-322 °C]	23,0 [322-343 °C]	33,3 [343-600 °C]	87,6
	Massa residual (%)					12,4
	Massa residual no final do ensaio (%)					12,2

^aentre parênteses retos são apresentados os intervalos de temperaturas em que ocorrem as perdas de massa parciais

Na Tabela 8 estão resumidos os resultados relativos à temperatura final do ensaio, percentagem do resíduo final e o aspeto visual da amostra após tratamento térmico. Os valores obtidos pela análise termogravimétrica foram posteriormente utilizados no tratamento térmico da casca de arroz segundo as metodologias 1 e 2 descritas no capítulo 3.

Tabela 8 – Resumo dos resultados finais para as amostras de casca de arroz submetidas a análise termogravimétrica.

Casca de arroz	T _i (°C)	T _f (°C)	Duração do ensaio a 5 °C/min	Massa residual à T _f (%)	Percentagem do resíduo a 900 °C	Cor do sólido residual
Sem lavagem	21,9	600	2 h	12,0	11,8	
Lavagem 1	22,3	700	2h20min	17,5	17,4	
Lavagem 2	19,6	600	2 h	12,4	12,2	

4.2.3. Caracterização por FTIR-ATR

As amostras submetidas a diferentes lavagens e tratamentos térmicos foram caracterizadas por FTIR-ATR com o intuito de verificar a sua eficácia na recuperação de SiO_2 e na remoção da matéria orgânica.

Na Figura 23 encontram-se representados os espectros de FTIR-ATR da casca de arroz e da casca após lavagens 1 e 2.

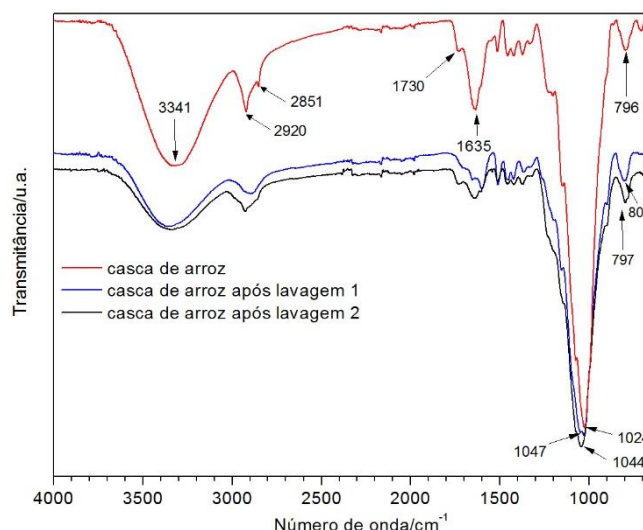


Figura 23 – Espectros de FTIR-ATR da casca de arroz; casca de arroz após lavagem 1 e casca de arroz após lavagem 2.

De uma forma geral, observa-se uma diminuição na intensidade, praticamente em todas as bandas vibracionais anteriormente identificadas como sendo as bandas características da celulose e dos seus derivados, exceto nas bandas vibracionais de estiramento simétrico e assimétrico da ligação Si-O-Si, que se apresentam igualmente bem definidas.

Estas observações confirmam a eficiência das lavagens na remoção de impurezas na casca de arroz, embora seja exetável que a matéria orgânica seja removida apenas por tratamento térmico. Na região dos 3000 cm^{-1} , zona onde se encontram as bandas vibracionais de estiramento da ligação C-H representativas da matéria orgânica, observou-se uma maior diferença na intensidade para a casca após lavagem 1 do que na casca após lavagem 2, confirmando mais uma vez que a lavagem ácida provoca a degradação da matéria.

Comparando as restantes bandas vibracionais, estiramento e deformação da ligação O-H e as bandas de vibração do estiramento simétrico a assimétrico Si-O-Si, verifica-se que nos espectros da casca após lavagem 1 e 2 se mantiveram as mesmas

bandas vibracionais, apenas com ligeiros desvios nos valores de número de onda, sugerindo assim, que a casca de arroz após as lavagens permaneceu com a mesma composição química. Também se observa o aparecimento de uma inflexão na região dos 900 cm^{-1} , respeitante à banda vibracional de estiramento da ligação Si-OH do grupo silanol, sugerindo que estas mesmas aumentam o carácter hidrofílico da superfície da casca de arroz.

Na Figura 24 apresentam-se os espectros de FTIR-ATR da casca de arroz, e da casca submetida a diferentes lavagens e respetivo tratamento térmico. Os materiais de sílica obtidos a partir das lavagens 1 e 2, e respetivos tratamentos térmicos 700 e 600 $^{\circ}\text{C}$, respetivamente.

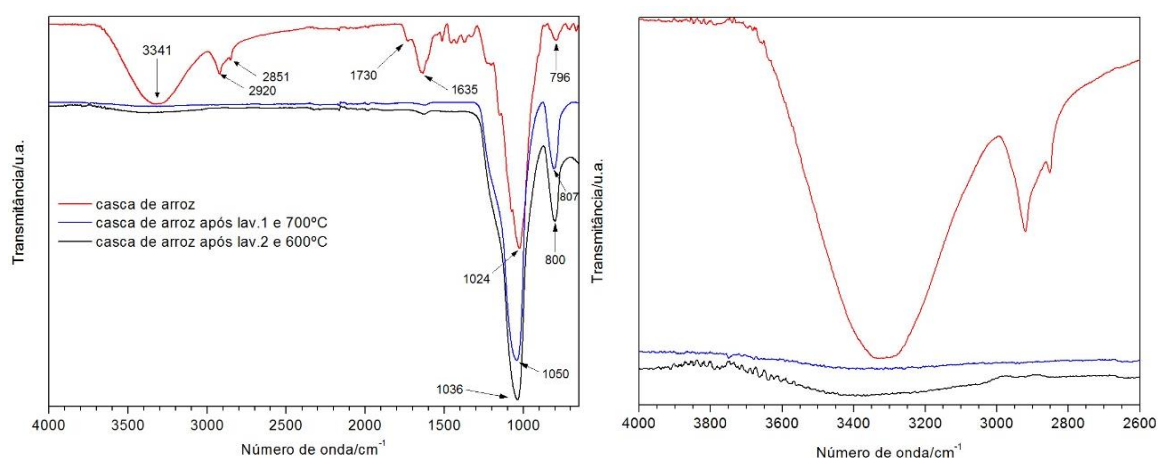


Figura 24 – Espectros de FTIR-ATR da casca de arroz, casca de arroz após lavagem 1 e tratamento térmico a 700 $^{\circ}\text{C}$; casca de arroz após lavagem 2 e tratamento térmico a 600 $^{\circ}\text{C}$, assim como ampliação do espectro na zona entre 4000-2600 cm^{-1} .

Tal como se pode verificar na Figura 24 o tratamento térmico permitiu remover eficazmente a matéria orgânica confirmou-se devido à ausência das bandas características da celulose e derivados, nomeadamente, 2920, 2851 e 1730 cm^{-1} atribuídas às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H, e ao estiramento da ligação C=O. Observa-se, ainda, a ausência das bandas no intervalo $1462\text{-}1372\text{ cm}^{-1}$ correspondente às vibrações de deformação -CH_2 e -CH , e estiramento C-O. Além disso, a região dos 1200 e 1000 cm^{-1} ficou mais nítida, uma vez que as várias inflexões resultantes da sobreposição entre as bandas de estiramento da ligação C-OH e da ligação Si-O do grupo siloxano (Si-O-Si), observados anteriormente no espectro da casca de arroz, desaparecem após o tratamento térmico.

Na Tabela 9 encontram-se resumidas as bandas características da sílica que se observam na casca de arroz e nos materiais de sílica obtidos a partir das lavagens 1 e 2 e respetivos tratamentos térmicos a 700 e 600 $^{\circ}\text{C}$.

Tabela 9 – Resumo das principais bandas identificadas na casca de arroz e nos materiais de sílica obtidos após as lavagens e respetivo tratamento térmico.

Principais bandas vibracionais	Casca de arroz	SiO ₂ após lavagem 1 e 700 °C; 2h20min	SiO ₂ após lavagem 1 e 600 °C; 2h
estiramento O-H	3341 cm ⁻¹	3401 cm ⁻¹	3410 cm ⁻¹
deformação O-H	1635 cm ⁻¹	1633 cm ⁻¹	1634 cm ⁻¹
estiramento C-H	2920 e 2851 cm ⁻¹	-	-
estiramento Si-O-Si	estiramento assimétrico e simétrico a 1024 cm ⁻¹ e 796 cm ⁻¹ , respetivamente	estiramento assimétrico e simétrico a 1050 cm ⁻¹ e 807 cm ⁻¹ , respetivamente	estiramento assimétrico e simétrico a 1036 cm ⁻¹ , e 800 cm ⁻¹ , respetivamente

Embora os materiais de sílica obtidos após as lavagens e tratamentos térmicos apresentem espectros muito semelhantes, a coloração obtida para o sólido residual após lavagem 2 e tratamento térmico a 600 °C, era acinzentada, sugerindo a existência de carbono condensado, o qual não foi possível detetar por espectroscopia FTIR-ATR.

Contudo, ao contrário de se desprezar este sólido impuro, reaproveitou-se e procedeu-se a uma segunda metodologia com base no método sol-gel descrito no capítulo 3. A partir desta nova metodologia obteve-se uma solução aquosa de silicato de sódio e, posteriormente um sólido fino de cor branca.

Por uma questão de simplificação na nomenclatura dos materiais de sílica definiram-se diferentes designações para os materiais de sílica preparados de acordo com as metodologias descritas no capítulo 3. Seguir-se-á a caracterização de todos os materiais de sílica preparados, os quais serão referidos segundo essas designações, que se encontram descritas na Tabela 4 no capítulo 3.

4.3. Caracterização dos materiais de sílica

Por forma, a comparar as propriedades dos materiais de sílica Si1 e Si2', ambos foram caracterizados por espectroscopia FTIR-ATR, isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a -196 °C e SEM-EDS.

4.3.1. Caracterização por FTIR-ATR

Na Figura 25 estão representados os espectros de FTIR-ATR dos materiais de sílica recuperados em meio ácido e básico, Si1 e Si2', respetivamente. Nos espectros verifica-se a presença de bandas vibracionais semelhantes, apenas com ligeiras

diferenças nos números de onda, sugerindo assim, que os materiais sintetizados apresentam composição muito semelhante.

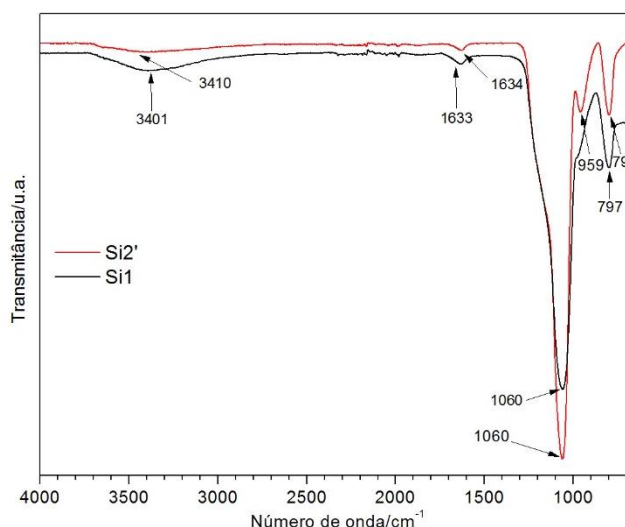


Figura 25 – Espectros de FTIR-ATR dos materiais de sílica Si1 e Si2'.

Nos espectros dos materiais de sílica Si1 e Si2'' observam-se as bandas características da sílica, nomeadamente, as vibrações de estiramento da ligação O-H respeitantes aos grupos silanol e a moléculas de água, adsorvidas fisicamente, a cerca de 3400 cm^{-1} , e a 1635 cm^{-1} a banda de deformação da ligação O-H. As bandas correspondentes às vibrações de estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si, a cerca 1060 cm^{-1} , com uma ligeira inflexão a $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ e, estiramento simétrico a 798 e 797 cm^{-1} , respetivamente. A banda vibracional de deformação Si-OH observa-se no espectro do material Si2', aproximadamente, a 959 cm^{-1} , enquanto no espectro Si1 se observa uma inflexão muito ténue devido ao passo de rehidroxilação na metodologia 1 descrito no capítulo 3.

Os espectros de FTIR-ATR dos materiais de sílica Si1 e Si2' quando comparados com o espectro individual da casca de arroz apresentado na Figura 1, permitem verificar que a recuperação de sílica foi bem-sucedida pelas metodologias 1 e 2, uma vez que apenas se observam as bandas típicas da sílica e das ligações O-H.

4.3.2. Caracterização por isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto

Por forma, a verificar a influência do tipo de lavagem nas propriedades texturais dos materiais de sílica, também se apresenta a isotérmica de adsorção-dessorção de azoto da casca de arroz após lavagem 2 e tratamento térmico a 600 °C, a qual designou-se por Si2.

Na Figura 26 apresentam-se as isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a -196°C dos materiais; Si1, Si2 e Si2'.

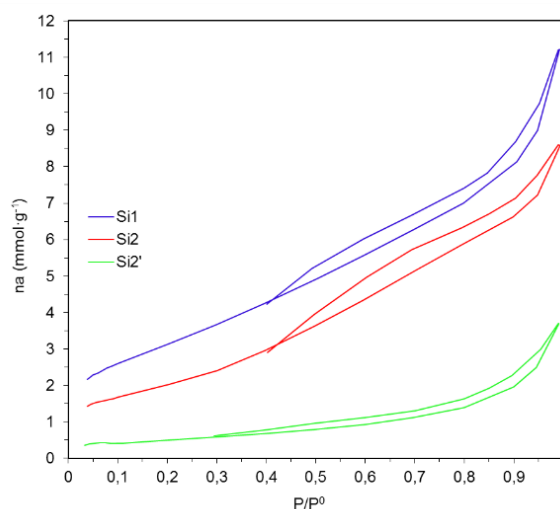


Figura 26 – Isotérmica de adsorção-dessorção de azoto a -196 °C dos materiais Si1, Si2 e Si2'.

As isotérmicas dos materiais de sílica Si1 e Si2 traduzem uma isotérmica de adsorção reversível do *tipo II*, a qual apresenta um mecanismo de adsorção em monocamada e multicamada, e são características em materiais sólidos não porosos e macroporosos segundo a classificação da IUPAC¹¹⁸. A adsorção a pressões relativas entre ~0,4 e 1,0 deve-se à estrutura mesoporosa dos materiais de sílica, caracteriza-se por ciclos de histerese do *tipo H3*, associado à existência de condensação capilar, que indicam a existência de poros em forma de fenda, ou poros com orifícios de acesso muito estreito formados em agregados de partículas.

Contrariamente, a isotérmica do material de sílica Si2' apresenta uma combinação de isotérmicas de *tipo II*, devido à ligeiramente concavidade a muito baixas pressões, e de *tipo III*, uma vez que ao longo do eixo p/p^0 apresenta convexidade, no qual as curvas de adsorção e dessorção apresentam uma ligeira horizontalidade, permanecendo quase paralelas entre si. Também não se observou um efeito de histerese pronunciado, devido à sua baixa capacidade de adsorção.

Na Tabela 10 encontram-se resumidas as propriedades texturais destes materiais de sílica, nomeadamente: a área superficial específica BET (S_{BET}), a área externa (S), o volume dos microporos ($V_{\text{microporos}}$), o volume total dos poros (V_t), o diâmetro dos poros (D_p).

Tabela 10 – Propriedades texturais dos materiais de sílica Si1, Si2 e Si2'.

Amostra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^a	S ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^b	$V_{\text{microporo}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) ^c	V_t ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) ^d	D_p (nm) ^e
Si1	244	132	0,105	0,349	4,57
Si2	153	153	0,000	0,279	4,89
Si2'	31	31	0,000	0,120	6,08

^aÁrea superficial específica BET, determinada pelo método BET;

^bÁrea superficial externa, determinado pelo método t;

^cVolume dos microporos, determinado pelo método t;

^dVolume total dos poros, determinado pelo método DFT;

^eDiâmetro dos poros, determinado pelo método DFT.

Em geral, todos os materiais de sílica apresentados na Figura 26 possuem baixas áreas superficiais (S_{BET}); (A) 244, (B) 153 e (C) 31 m^2/g , quando comparados com típicos materiais mesoporosos ($\sim 800\text{-}1000 \text{ m}^2/\text{g}$). Os resultados indicam que a lavagem com HCl promoveu a modificação textural dos materiais, uma vez que para a mesma velocidade de aquecimento (5 °C/min) o valor de S_{BET} é maior para Si1 do que Si2. Além disso, o material Si1 contém microporos e mesoporos, ao passo que Si2 apenas contém mesoporos.

De acordo com a distribuição do tamanho de poros de Si1 e Si2 representados na Figura 27 e o diâmetro médio de poro expresso na Tabela 10, verifica-se que os materiais Si1 e Si2 apresentam poros de, aproximadamente, 5 nm. Liou *et al.* sugeriu que durante o tratamento térmico, devido à presença de catiões K^+ , pode ocorrer o colapso dos poros resultando na combinação dos mesmos e, conseqüentemente, no alargamento do diâmetro médio do poro^{22,101}. Este resultado permite explicar a razão pela qual Si1 apresenta volume de microporos (0,105 cm^3/g) e um volume inferior de mesoporos ($V_t - V_{\text{microporos}}$), ao contrário de Si2.

Liou *et al.* obteve sílica amorfa com elevado grau de pureza e uma área superficial de 235 m^2/g , um volume de microporos de 0,104 cm^3/g e um diâmetro do poro de 5,42 nm, demonstrando que os resultados obtidos são consistentes com o que está descrito na literatura^{22,101}

Para o material Si2' observam-se algumas irregularidades na curva de distribuição do tamanho de poro. Observa-se um pico muito alargado e achatado, em vez de picos agudos e bem definidos, corroborando a existência de baixa área superficial específica, e alguma dispersão de tamanho do poro.

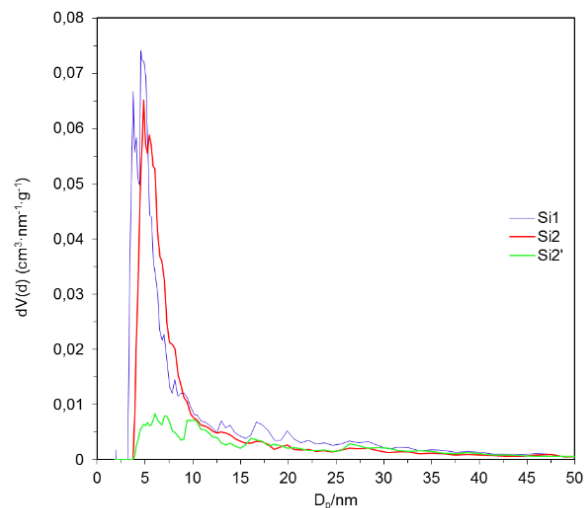


Figura 27 – Curvas de distribuição do tamanho dos poros determinada pelo método DFT dos materiais de sílica Si1, Si2 e Si2'.

4.3.3. Caracterização por SEM-EDS

Nas Figuras 28 e 29 estão representadas as micrografias de SEM e respectivos espectros de EDS dos materiais de sílica Si1 e Si2'.

A imagem de SEM representada na Figura 28 permite inferir que existe um grande aglomerado de nanopartículas de sílica com tamanho muito reduzido, que exibe alguma irregularidade de forma. A baixa resolução do SEM para elevadas ampliações, não permite detalhar pormenorizadamente a morfologia e o tamanho das nanopartículas.

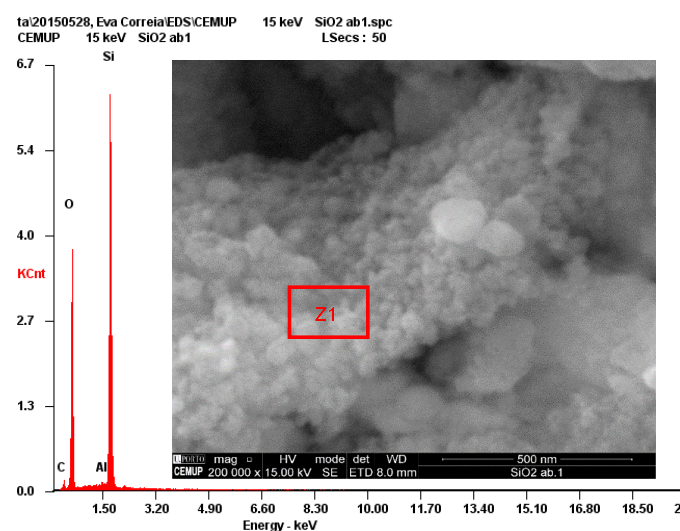


Figura 28 – Micrografia de SEM e espectro de EDS do material Si1 na região Z1.

O espectro de EDS demonstra a presença de sílica através da identificação dos picos do silício e do oxigênio; e ainda, identificam-se mais dois elementos, a presença de carbono, que pode ser devido à fita de carbono utilizada para fixar a amostra ao suporte, uma vez que se trata de um sólido muito pouco denso e fino. E ainda, a presença de alumínio, o qual pode ser encontrado na composição da casca sob a forma de óxido, e que não foi removido eficazmente durante a lavagem ácida, e também pode ser encontrado no suporte de SEM-EDS.

Wang *et al.* utilizando uma metodologia semelhante obteve nanopartículas com tamanho compreendido entre 25-30 nm e um diâmetro do poro de 2,0-9,0 nm. Os autores descrevem ainda que estas nanopartículas são compostas por nanopartículas ainda mais pequenas aglomeradas, com tamanho cerca de 4,2 nm²⁸.

Na imagem de SEM representada na Figura 29 observa-se um aglomerado de partículas não definidas com um tamanho muito reduzido e uma elevada agregação de partículas com aparência não particulada. A agregação das partículas deve-se à colisão de partículas coloidais, que ocorre devido à rápida velocidade de gelificação a pH~5. Esta forte agregação entre as partículas também permite explicar a existência de baixa porosidade neste material.

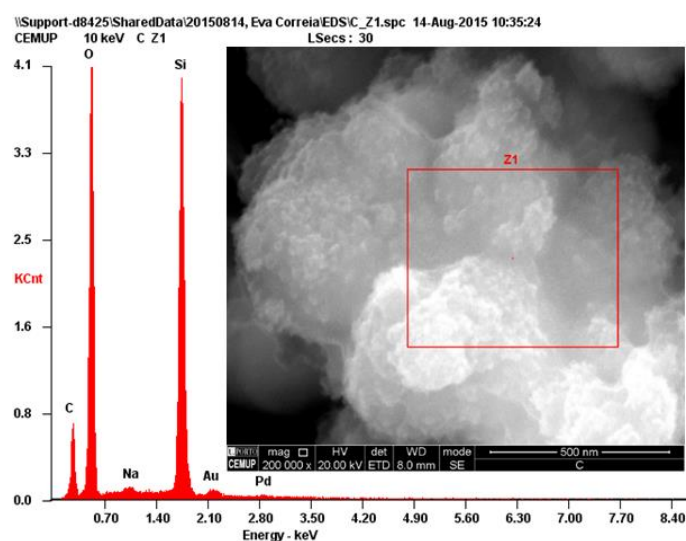


Figura 29 – Micrografia de SEM e espectro de EDS para o material Si2' na região Z1

O espectro de EDS confirma a presença de sílica através da identificação dos picos do silício e de oxigênio, identificam-se ainda mais três elementos, a presença de carbono devido à fita de carbono utilizada para fixar a amostra ao suporte, e ainda o elemento sódio, que pode ser devido ao refluxo com NaOH realizado para preparar a solução de silicato de sódio. E, por fim, os elementos ouro e paládio são devido ao revestimento condutor que é necessário fazer nos materiais de sílica.

4.4. Caracterização dos materiais de sílica após modificação textural e funcionalização

Após a recuperação da SiO_2 a partir da casca de arroz em meio ácido e básico, procedeu-se à modificação textural dos materiais obtidos com um *template* catiónico (CTAC) e, posteriormente, funcionalizou-se com o organossilano F_{13}TES segundo descrito no capítulo 3. Seguidamente apresentar-se-ão os resultados em função das técnicas de caracterização; espectroscopia de FTIR-ATR, TGA, isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto e SEM-EDS.

4.4.1. Caracterização por FTIR-ATR

Na Figura 30 apresenta-se os espectros dos materiais de sílica modificados com CTAC, que tomam a designação de Si1', Si1'' e Si2'' como está descrito na Tabela 4 do capítulo 3. De modo a avaliar a remoção do agente tensioativo CTAC nos materiais é também apresentado em conjunto, o espectro vibracional do próprio agente tensioativo.

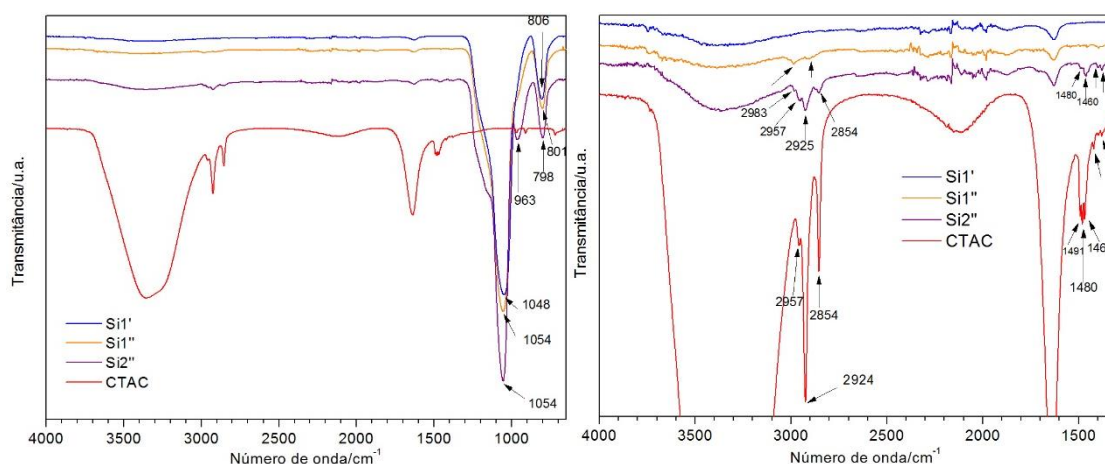


Figura 30 – Espectros de FTIR-ATR do tensioativo CTAC e dos materiais de sílica Si1', Si1'' e Si2'' e espectro ampliado no intervalo de 4000 a 1300 cm^{-1} .

Comparando os espectros vibracionais dos materiais modificados, verifica-se que todos os espectros apresentam bandas vibracionais semelhantes, apenas com algumas diferenças nos valores de número de onda, sugerindo assim, que os mesmos apresentam uma composição semelhante.

Em todos os espectros observam-se as bandas características da SiO_2 , nomeadamente: na zona de maior energia as vibrações da ligação O-H de estiramento dos grupos Si-OH e da água adsorvida fisicamente a cerca de 3450 cm^{-1} , e a aproximadamente 1635 cm^{-1} , a banda correspondente à vibração de deformação da

ligação H-O-H da água adsorvida fisicamente. As bandas correspondentes às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico da ligação Si-O-Si estão presentes no intervalo 1200-1000 cm^{-1} e a cerca de 800 cm^{-1} , respetivamente, e a banda de estiramento Si-OH, a aproximadamente 900 cm^{-1} ^{29,98,114}. Esta última banda não se observa no espectro de FTIR-ATR do material Si1', pois foi sujeito a tratamento térmico, o que resultou na desidroxilação da superfície da sílica.

Relativamente à remoção do tensioativo CTAC, apenas no espectro do material Si1' se confirma a ausência total das principais bandas a 2957, 2925 e 2854 cm^{-1} , correspondentes às vibrações da ligação C-H de estiramento dos grupos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$, e das bandas a 1491, 1480 e 1468 cm^{-1} , correspondentes às bandas de deformação da ligação C-H e vibração assimétrica N-C de deformação, do grupo amina quaternário ^{91,98,119}, sugerem que a remoção do agente tensioativo foi completa por tratamento térmico.

Nos materiais de sílica Si1'' e Si2'' observam-se várias bandas fracas situados aproximadamente a 3000 cm^{-1} , e na região dos 1470 cm^{-1} . A presença destas bandas pode dever-se a grupos etoxilo formados pela esterificação da superfície da sílica durante o processo de extração do tensioativo CTAC com soluções etanólicas, ou também pode ser indicativo da remoção incompleta do CTAC ^{91,98,119}.

Nas Figuras 31, 32 e 33 estão apresentados os espectros de FTIR-ATR dos materiais funcionalizados com o organossilano F₁₃TES, que tomam a designação de Si1@F13, Si1'@F13, Si1''@F13 e Si2''@F13 como está descrito na Tabela 4 do capítulo 3.

Nos espectros dos materiais funcionalizados com o organossilano F13, além das bandas características da estrutura da sílica, que se encontram devidamente identificadas na Figura 31, observa-se o aparecimento de novas bandas que correspondem aos modos vibracionais do organossilano.

As zonas onde se denota mais a modificação química dos materiais encontram-se devidamente assinaladas nos espetros da figura 31. A presença do organossilano F13 nos diferentes materiais é evidenciada pela presença, na região de maiores valores de número de onda, das bandas de estiramento das vibrações da ligação C-H (2985-2850 cm^{-1}). As zonas delineadas nos intervalos; 1500-1300 cm^{-1} e 750-650 cm^{-1} , nos quais se observam várias bandas, embora com uma intensidade muito baixa. Observam-se as bandas vibracionais de deformação das ligações C-H/C-C no intervalo 1420-1100 cm^{-1} e as bandas de estiramento da vibração C-F, podem ser encontradas no intervalo alargado de 1360-1100 cm^{-1} . As vibrações C-F apresentam bandas de

deformação na região $830\text{--}520\text{ cm}^{-1}$, correspondentes às vibrações dos grupos --CF_2 e --CF_3 presentes no organossilano^{91,98,103}.

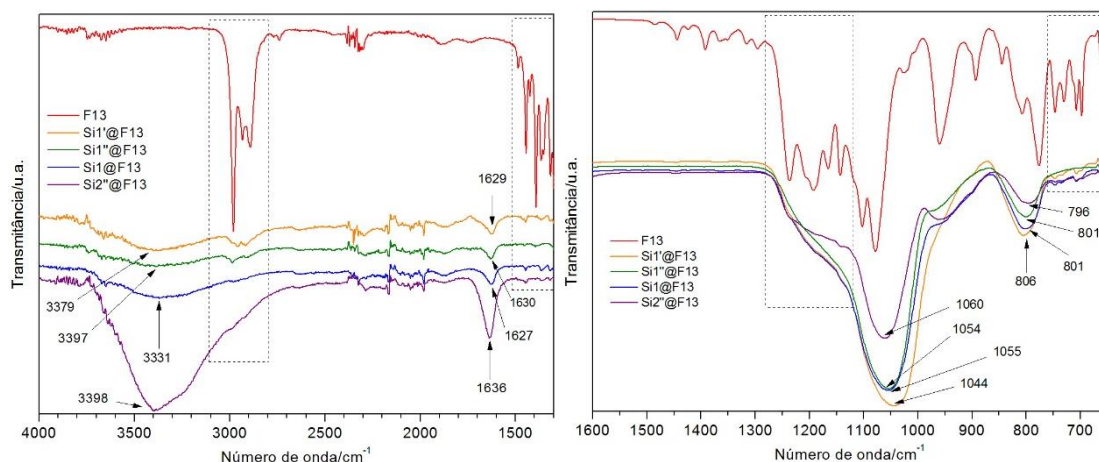


Figura 31 – Espectros de FTIR-ATR do organossilano F13 e dos materiais funcionalizados no intervalo de 4000 a 1300 cm^{-1} e espectro ampliado no intervalo dos 1600 a 650 cm^{-1} .

Na Figura 32 relativo aos espectros dos materiais Si1 e Si1', observa-se uma ligeira diminuição na intensidade das bandas de estiramento e deformação da vibração O-H, sugerindo um aumento na hidrofobicidade destes materiais. É também importante realçar o alargamento da inflexão relativa à vibração do estiramento Si-O-Si, aproximadamente, a 1200 cm^{-1} devido à sua sobreposição com as bandas do organossilano nos materiais funcionalizados quando comparado com os respetivos materiais não funcionalizados.

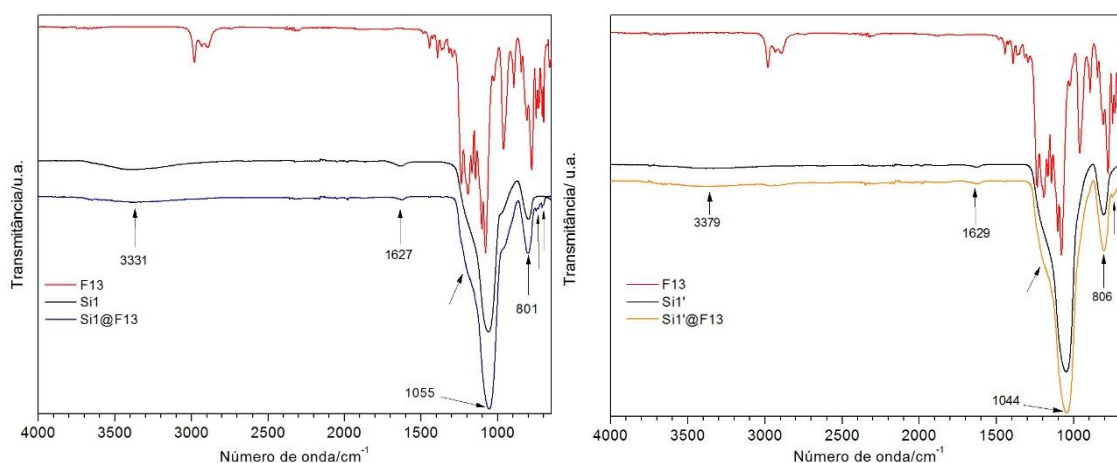


Figura 32 – Espectros de FTIR-ATR dos materiais de sílica funcionalizados Si1@F13, Si1'@F13.

Os espectros de FTIR-ATR dos materiais Si2''@F13 e Si1''@F13, Figura 33, apresentam algumas alterações comparativamente aos materiais originais, tal como se observou para os materiais Si1@F13 e Si1'@F13. Para o material Si1''@F13

praticamente não se observam modificações no espectro, ou seja, não se verificam novas bandas resultantes da funcionalização com F₁₃TES. Relativamente ao material Si2''@F13 também se verifica o alargamento da inflexão relativa à vibração do estiramento Si-O-Si, aproximadamente, a 1200 cm⁻¹ devido à sua sobreposição com as bandas do organossilano quando comparado com o respetivo material não funcionalizado. Observa-se ainda a presença de bandas fracas na região dos ~800 cm⁻¹ correspondentes às bandas de deformação das vibrações C-F dos grupos -CF₂ e -CF₃ do organossilano.

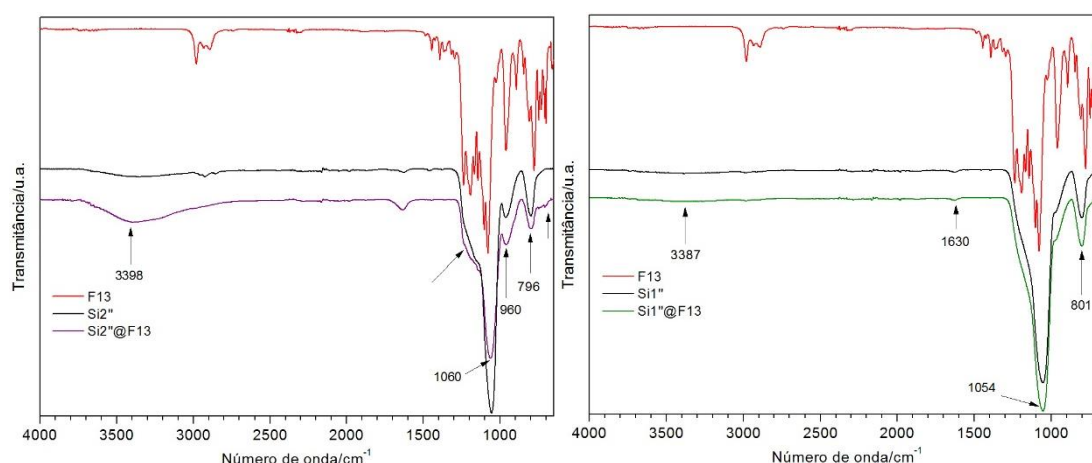


Figura 33 – Espectros de FTIR-ATR dos materiais de sílica funcionalizados Si2''@F13 e Si1''@F13.

4.4.2. Caracterização por análise termogravimétrica

Da Figura 34 à 35 encontram-se representados as curvas termogravimétricas dos materiais de sílica modificados com CTAC, e ainda, os materiais funcionalizados com o organossilano F13.

Na figura 34 apresenta-se as curvas termogravimétricas dos materiais de sílica Si1', Si1'' e Si2''. Para os materiais Si1' e Si1'' observa-se a existência de 2 patamares de perda de massa, enquanto para o material Si2'' observa-se a existência de 4 patamares.

O material Si1' apresenta uma perda de massa de 4,7% no primeiro patamar a ~[20-67 °C], que pode ser atribuído à saída de água fisicamente adsorvida à superfície do material. A perda de massa de 1,0% no segundo patamar a ~[220-700 °C] pode estar associada à desidroxilação da superfície da sílica. Mais uma vez, confirma-se que a remoção de CTAC por tratamento térmico foi completa.

Por sua vez, na curva termogravimétrica do material Si1'' tem-se uma perda de massa de 2,8% no primeiro patamar, aproximadamente, abaixo dos 80 °C. Tem-se ainda uma perda de massa de ~2,0% no intervalo de [142-590 °C], que corresponde à

decomposição dos grupos etoxilo ligados à superfície da sílica devido à esterificação da própria sílica.

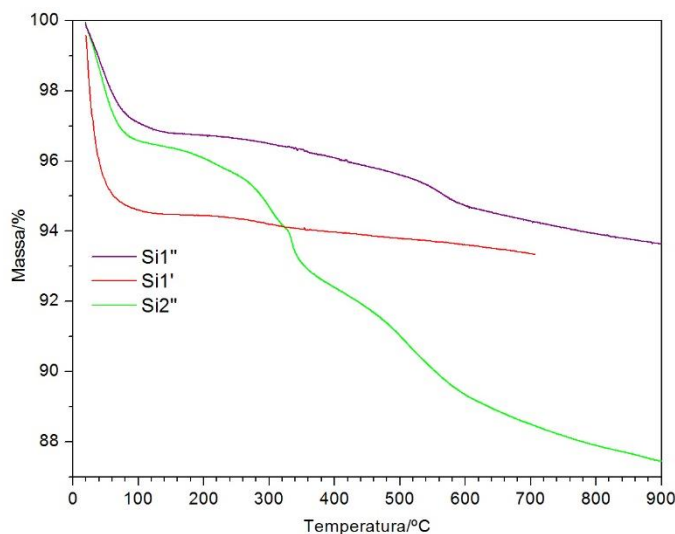


Figura 34 – Curvas termogravimétricas dos materiais de sílica Si1'', Si1', Si2''. Ensaio dinâmico realizado da temperatura ambiente até 900 °C a uma velocidade de varrimento igual a 20 °C/min em atmosfera de ar.

O material de Si2'' apresenta perdas de massa de 3,2%, no primeiro patamar, abaixo dos 70°C, o que corresponde à saída de água fisicamente adsorvida à superfície do material ou restos de etanol. Verificam-se, ainda, uma perda de massa de 5,7%, no intervalo [184-575 °C], respetivamente, que correspondem à decomposição dos grupos etoxilo ligados à superfície da sílica e à desidroxilação da própria sílica. A série de picos exotérmicos nas respetiva derivada deste material apresentado na Figura 35 observados no intervalo de [250-600 °C] pode confirmar a remoção incompleta do CTAC.

Os resultados de TGA, tal como os espectros de FTIR-ATR dos materiais Si1'' e Si2'', nos quais se observam várias bandas fracas (aproximadamente a 3000 cm⁻¹, e na região dos 1470 cm⁻¹) sugerem a presença de grupos etoxilo formados pela esterificação da superfície da sílica durante o processo de extração do tensioativo CTAC ou presença de CTAC devido à sua remoção incompleta.

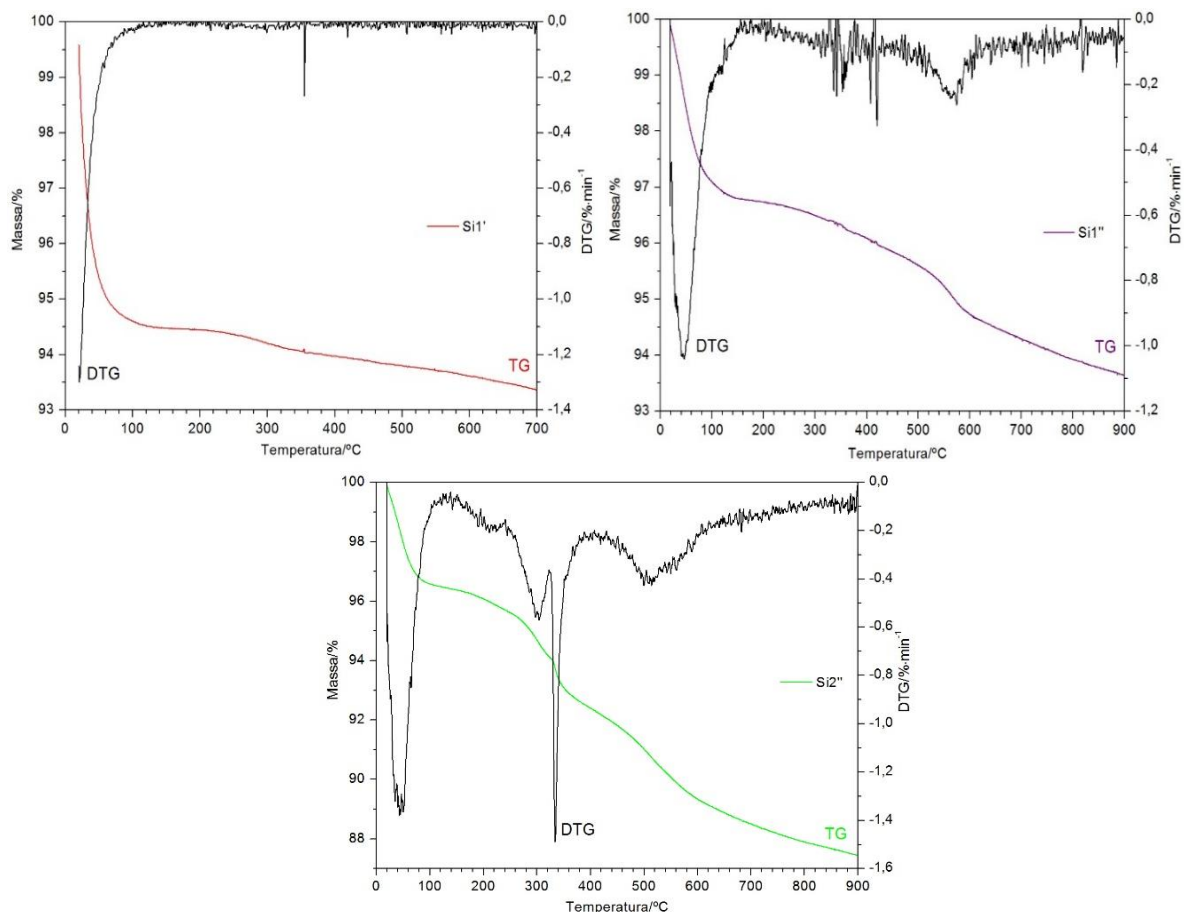


Figura 35 – Curvas termogravimétricas e respectivas derivadas dos materiais Si1', Si1'' e Si2''. Ensaio dinâmico realizado da temperatura ambiente até 900 °C a uma velocidade de varrimento igual a 20 °C/min em atmosfera de ar.

Na Figura 36 verifica-se que todas as curvas termogravimétricas dos materiais funcionalizados apresentam o mesmo perfil de perda de massa, sendo possível identificar a existência de dois patamares.

A análise termogravimétrica dos materiais funcionalizados mostra uma perda de massa inicial, a temperaturas inferiores a 200 °C (pico agudo bem definido) devido à perda de água fisicamente adsorvida e restos de etanol. O segundo patamar é atribuído à decomposição da cadeia orgânica do organossilano F13, que ocorre no intervalo de temperatura de ~278 a 641 °C.

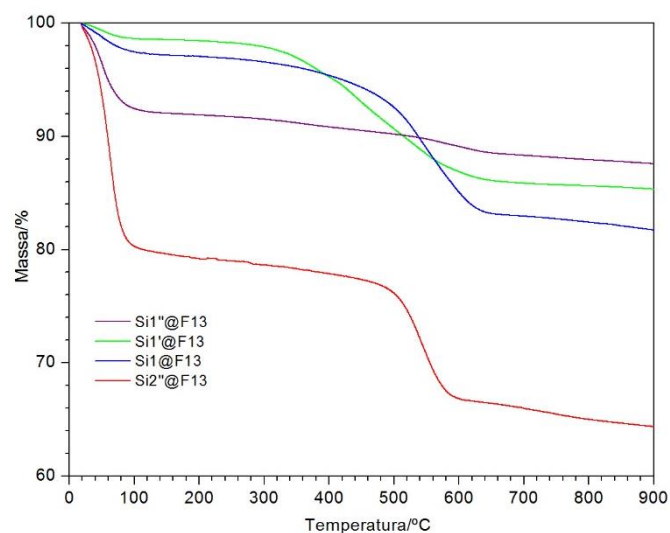


Figura 36 – Curvas termogravimétricas dos materiais funcionalizados Si1''@F13, Si1'@F13, Si1@F13 e Si2''@F13. Ensaio dinâmico realizado da temperatura ambiente até 900 °C a uma velocidade de varrimento igual a 20 °C/min em atmosfera de ar.

Os picos largos observados nas curvas termogravimétricas dos materiais Si1', Si1 e Si2'', Figura 37, sugerem que a funcionalização destes materiais foi bem-sucedida.

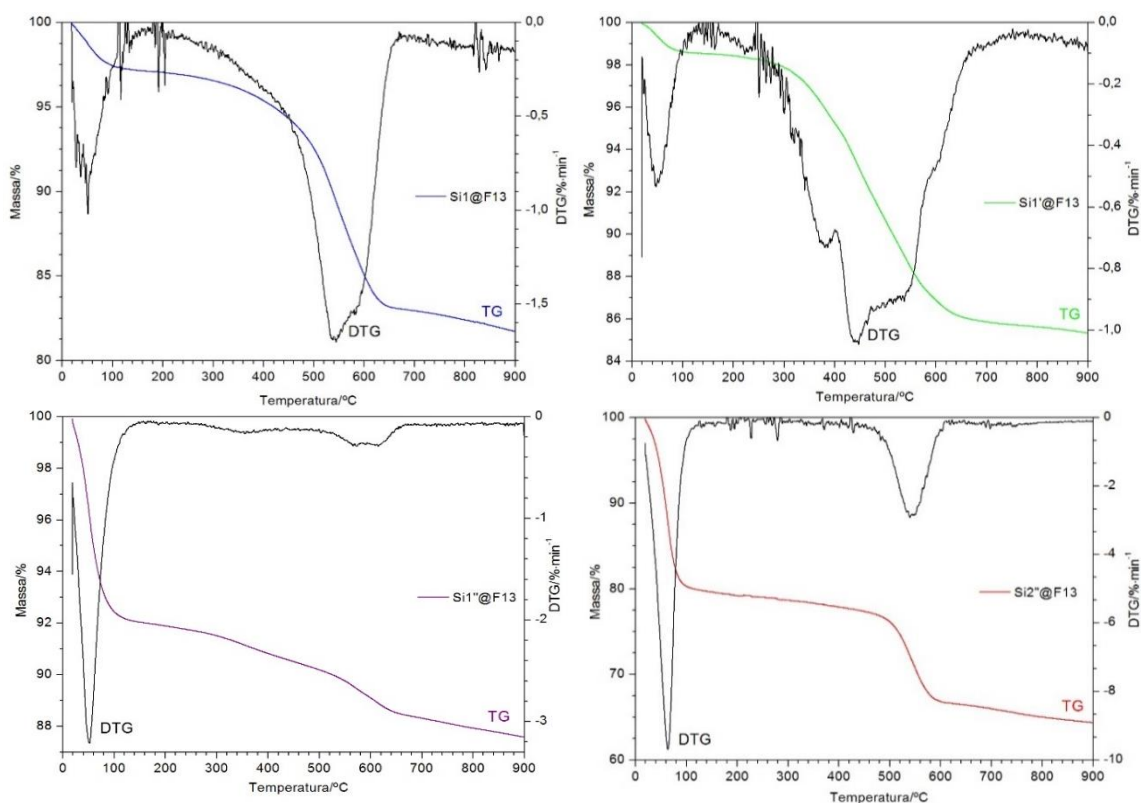


Figura 37 – Curvas termogravimétricas e respectivas derivadas representados pela seguinte ordem; Si1@F13, Si1'@F13, Si1''@F13 e Si2''@F13. Ensaio dinâmico realizado da temperatura ambiente até 900 °C a uma velocidade de varrimento igual a 20 °C/min em atmosfera de ar.

Observam-se as maiores perdas de massa (~8, 7 e 9%) no intervalo ~400-620 °C para Si1, Si1' e Si2'', respetivamente. No caso do material Si1'' as perdas de massa foram pouco significativas (1,3% no intervalo [533-641 °C]), e por outro lado a curva DTG não apresenta um pico exotérmico tão pronunciado como os restantes materiais neste intervalo.

Nos materiais de sílica não funcionalizados a perda de massa correspondente ao intervalo de temperatura de 142-590 °C é de ~2-6%. Em geral, esta perda de massa deve-se à perda de tensioativo residual e a condensação de grupos silanol, Si-OH (desidroxilação) na superfície dos materiais.

Na Tabela 11 apresenta-se um resumo dos resultados relativos às perdas de massa totais e parciais, para cada uma das amostras.

Tabela 11 – Sumários das percentagens de perdas de massa obtidas através das curvas termogravimétricas dos materiais antes e após a funcionalização com F13.

Materiais	Perda de massa parciais (%)							Perda de massa total (%)	
	Água		Matéria orgânica		Desidroxilação				
Si1	7,5 [37-84 °C]	0,4 [84-252 °C]	-		2,2 [252-900 °C]			10,1	
Si1@F13	2,3 [20-87 °C]	0,96 [87-283 °C]	1,8 [283-426 °C]	2,8 [426-509 °C]	8,2 [509-622 °C]	2,1 [622-900 °C]		18,2	
Si1'	4,7 [20-67 °C]		-		1,0 [220-700 °C]			6,2	
Si1'@F13	1,3 [19-83 °C]		3,0 [326-416 °C]	7,1 [416-569 °C]	1,4 [569-628 °C]	1,0 [628-900 °C]		13,8	
Si1''	2,8 [19-76 °C]		1,4 [142-541 °C]		0,6 [541-590 °C]		1,2 [590-900 °C]	8,0	
Si1''@F13	7,5 [38-77 °C]		0,9 [77-298 °C]		1,6 [298-533 °C]	1,3 [533-641 °C]	1,0 [641-900 °C]	14,1	
Si2''	3,2 [20-69 °C]		1,0 [184-278°C]	1,4 [278-332°C]	0,9 [332-351°C]	1,5 [351-475°C]	0,9 [475-575°C]	2,2 [575-900°C]	11,1
Si2''@F13	19,2 [42-81 °C]		4,6 [81-506 °C]		9,1 [506-579 °C]		2,8 [579-900 °C]		39,6

4.4.3. Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto

Na figura 38 encontram-se representadas as isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ dos materiais modificados; Si1', Si1'' e Si2''.

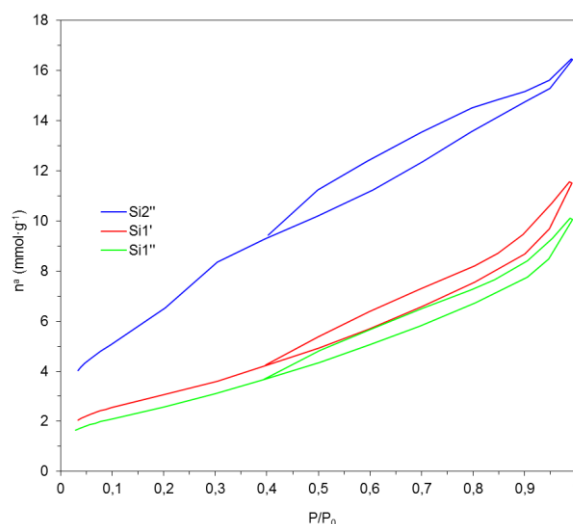


Figura 38 – Isotérmica de adsorção-dessorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ dos materiais modificados Si2'', Si1' e Si1''.

Os resultados apresentados para as isotérmicas dos materiais Si1' e Si1'' traduzem uma isotérmica de adsorção reversível de *tipo III*, ligeiramente convexa ao longo do eixo p/p° e, por conseguinte, não apresenta um ponto B, logo, não se observa adsorção em monocamada. Nestes casos, as interações adsorvente-adsorvato são geralmente fracas segundo a classificação da IUPAC¹¹⁸. A adsorção não reversível, que se deteta a pressões relativas entre $\sim 0,4$ e $1,0$ e que é devida à estrutura mesoporosa dos materiais caracteriza-se por ciclos de histerese do *tipo H4*, associado à existência de condensação capilar, que indicam uma provável existência de poros em forma de fenda com orifícios de acesso muito estreito formados em agregados de partículas.

Por sua vez, a isotérmica do material Si2'' apresenta isotérmica de adsorção reversível do *tipo II*, a qual apresenta um mecanismo de adsorção em monocamada e multicamada, e são características em materiais sólidos não porosos e macroporosos segundo a classificação da IUPAC¹¹⁸. A adsorção a pressões relativas entre $\sim 0,4$ e $1,0$ deve-se à estrutura mesoporosa dos materiais caracteriza-se por ciclos de histerese do *tipo H3*, associado à existência de condensação capilar, que indicam a existência de poros em forma de fenda, ou poros com orifícios de acesso muito estreito formados em agregados de partículas.

Na Tabela 12 encontram-se resumidas as propriedades texturais destes materiais, nomeadamente: a área superficial específica BET (S_{BET}), a área externa (S),

o volume dos microporos ($V_{\mu\text{poros}}$), o volume total dos poros (V_t), o diâmetro dos poros (D_p).

Tabela 12 – Propriedades texturais dos materiais de sílica modificados.

Amostra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^a	S ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^b	$V_{\mu\text{poro}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) ^c	V_t ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) ^d	D_p (nm) ^e
Si1'	241	140	0,116	0,304	3,78
Si1''	196	198	0,000	0,268	3,78
Si2''	497	358	0,121	0,497	3,54

^aÁrea superficial específica BET, determinada pelo método BET;

^bÁrea de mesoporos, determinado pelo método t;

^cVolume dos microporos, determinado pelo método t;

^dVolume total dos poros, determinado pelo método DFT;

^eDiâmetro dos poros, determinado pelo método DFT.

Em geral, os materiais de sílica modificados possuem áreas superficiais (S_{BET}); 497, 241 e 196 m^2/g . Os resultados demonstram que o *template* não promoveu a modificação textural dos materiais Si1' e Si1''. No caso de Si1' os parâmetros texturais mantiveram-se, e para Si1'' diminuíram embora se observe uma diminuição no diâmetro do poro em ambos. No entanto, para o material Si2'' ocorreu um aumento abrupto de S_{BET} , comparativamente com o seu precursor Si2, ($S_{\text{BET}} = 30 \text{ m}^2/\text{g}$), e o aparecimento de microporos ($V_{\mu\text{poros}}=0,121 \text{ cm}^3/\text{g}$).

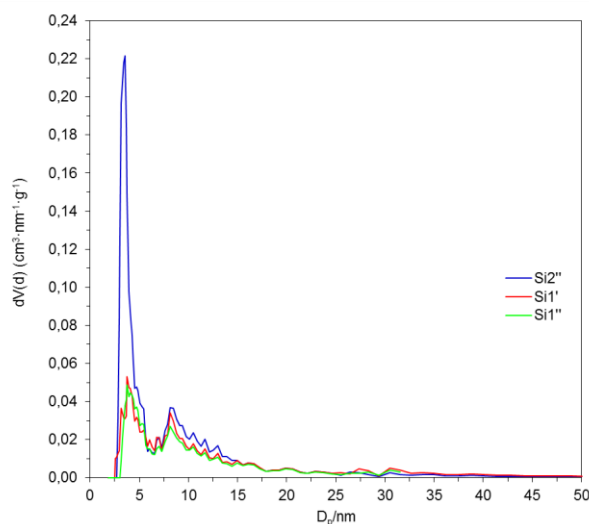


Figura 39 – Curvas de distribuição do tamanho dos poros determinada pelo método DFT dos materiais de sílica Si2'', Si1' e Si1''.

De acordo com a distribuição do tamanho de poros para os materiais Si1', Si1'' e Si2'' representados na figura 39 e tamanhos de poros expressos na Tabela 12, verifica-se que os materiais Si1', Si1'' e Si2'' apresentam poros com um tamanho médio de, aproximadamente, ~3,8, 3,8 e 3,5 nm respetivamente. Para Si1' e Si1'' observa-se

alguma dispersão na distribuição do poro, com picos largos e achatados, em vez de picos agudos e bem definidos, como se observa para Si2'.

4.4.4. Caracterização por SEM-EDS

Nas figuras 40 à 42 estão representadas as micrografias de SEM e respetivos espectros de EDS dos materiais de sílica Si1', Si1'' e Si2''. As micrografias de SEM apresentam baixa resolução para elevadas ampliações, não permitindo detalhar pormenorizadamente a morfologia e um tamanho de partícula tão reduzido.

De uma forma geral, observa-se uma grande aglomeração de nanopartículas de sílica, com morfologia e uma distribuição de tamanho heterogêneo para os materiais Si1' e Si1''. Os espectros de EDS das figuras 40 e 41 mostram a presença de sílica através da identificação dos picos de silício e do oxigénio; e ainda, identificam-se mais dois elementos. A presença de carbono proveniente da fita de carbono utilizada para fixar a amostra ao suporte, uma vez que se trata de um sólido muito fino e pouco denso. E ainda, a presença do elemento Na, no espectro EDS da figura 41, que pode ser uma impureza encontrada na casca de arroz e que não foi removida eficazmente na lavagem ácida. E, por fim, os elementos ouro e paládio são devido ao revestimento condutor que é necessário fazer nos materiais de sílica.

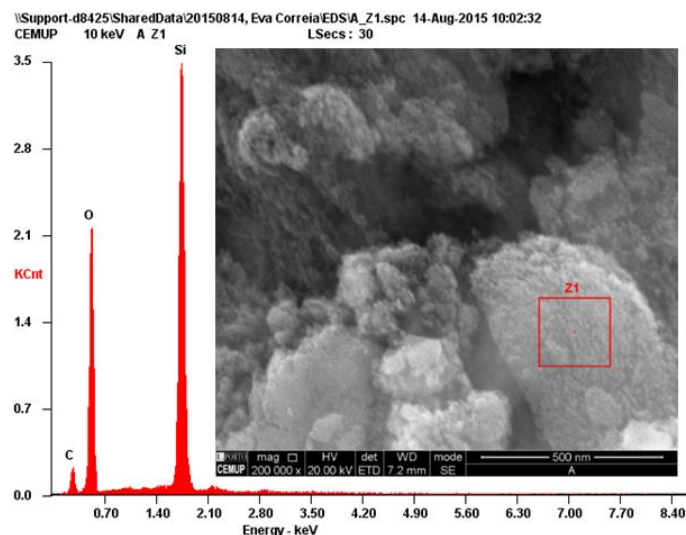


Figura 40 – Micrografia obtida por SEM e espectro de EDS do material Si1'.

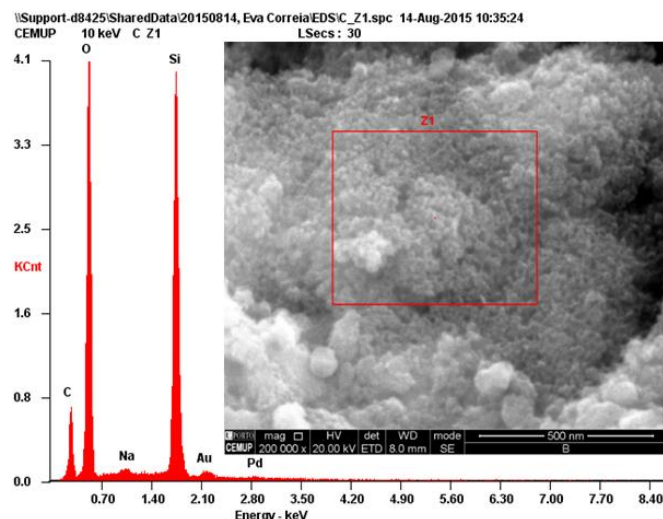


Figura 41 – Micrografia obtida por SEM e espectro de EDS do material Si1”.

A forte agregação de partículas observada na imagem de SEM da figura 29 foi controlada através da adição de CTAC. A figura 42 mostra que o material Si2” apresenta uma melhor dispersão das nanopartículas, aparentemente com morfologia mais homogênea e regular.

O espectro de EDS da figura 42 também demonstra a presença de sílica através da identificação dos picos do silício e do oxigênio; e ainda, identificam-se a presença de carbono proveniente da fita de carbono utilizada para fixar a amostra ao suporte e os elementos ouro e paládio devido ao revestimento condutor.

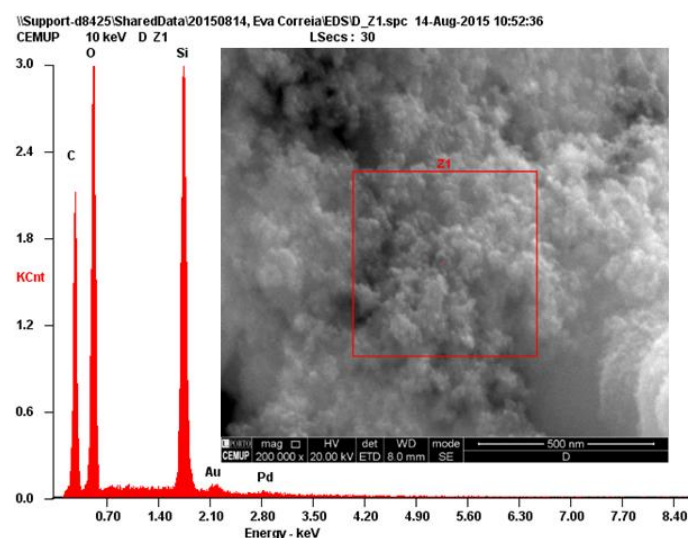


Figura 42 – Micrografia obtida por SEM e espectro de EDS do material Si2”.

Capítulo 5


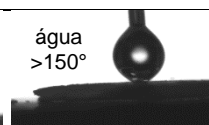
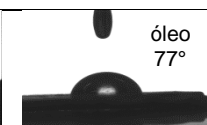
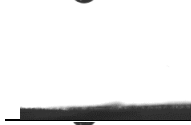
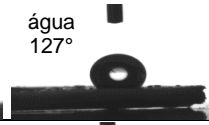

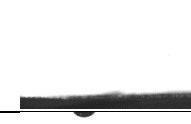
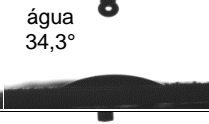

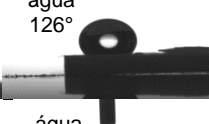
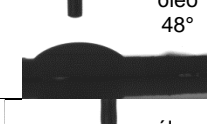


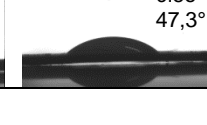
Avaliação das propriedades de repelência à água e ao óleo

5. Avaliação das propriedades de repelência à água e ao óleo

Com a finalidade de testar o desempenho dos materiais de sílica obtidos a partir da casca de arroz funcionalizaram-se com o organossilano F₁₃TES através dos métodos *post-grafting* e co-condensação, por forma a introduzir propriedades hidro/oleofóbicas.

As propriedades hidro/oleofóbicas foram avaliadas pela mediação do ângulo de contacto nos materiais de sílica em forma de pastilha. Estas propriedades foram avaliadas nos respetivos controlos (materiais de sílica Si1, Si1', Si1'' e Si2'_CTAC e Si2''), de forma a testar a influência da incorporação do organossilano F13. A partir destes materiais Si1, Si1' e Si1'' incorporou-se o organossilano pelo método *post-grafting*, enquanto no material Si2'' foi utilizado o método co-condensação. Na Tabela 13 encontram-se resumidos os valores obtidos dos ângulos de contacto da gota de água e óleo nos materiais de sílica funcionalizados e os respetivos controlos, assim como as fotografias ilustrativas do ângulo de contacto.

Tabela 13 – Resumo dos resultados da medição dos ângulos de contacto nos materiais de sílica funcionalizados e respetivos controlos.

Amostra	Metodo de funcionalização	Controlo (água)	Nanocompósito	
Si1 @F13	Post-grafting			
Si1'@F13				
Si1''@F13				-
Si2'_CTAC@F13	Co-condensação			
Si2''@F13				

Os controlos consistem nos materiais de sílica não funcionalizados, os quais correspondem a amostras de sílica. Verificou-se que as gotas de água e óleo foram absorvidos quase imediatamente, o que demonstra que a superfície destes materiais é anfifílica. Em contraste, todos materiais de sílica funcionalizados com o organossilano F₁₃TES são hidrofóbicos, exceto o material Si1''@F13. Este resultado é concordante com os resultados de TGA e FTIR-ATR, uma vez que a perda de massa na zona de decomposição do organossilano foi pouco significativa (~1,3%), e no espectro FTIR-ATR não se observou o aparecimento de bandas características do F13 após funcionalização.

Os restantes materiais apresentam valores de hidrofobicidade de 127°, 126° e 102°, para Si2'_CTAC@F13, Si1'@F13 e Si2''@F13, respetivamente, e com um valor de ângulo de contacto atingir o valor máximo $\theta > 150^\circ$, obtendo-se superhidrofobicidade para o material de sílica Si1@F13. Embora, os materiais obtidos a partir da casca de arroz já sejam exemplos de inúmeras aplicações com elevado potencial, a hidro/oleofobicidade é ainda uma propriedade inexplorada, o que eleva a potencialidade destes nanomateriais. Também se observa um aumento do valor do ângulo de contacto da gota de óleo, 44,5-77° (exceto Si1''@F13), no entanto a oleofobicidade não se verifica, uma vez que o valor mínimo do ângulo de contacto é 90°. Estas tendências podem estar relacionadas com o grau de hidratação da superfície da sílica (quantidade de grupos silanol e água fisicamente adsorvida na superfície) e com a estrutura porosa dos nanomateriais, ou seja, o aumento do tamanho do poro e a redução da área superficial.

Os materiais de sílica Si1@F13, Si1'@F13 e Si1''@F13 funcionalizados pelo método *post-grafting* apresentam, por esta ordem, uma diminuição da área superficial específica e do tamanho médio do poro, sendo esta diminuição mais significativa no material Si1''@F13, o qual demonstrou carácter hidrofílico. Pelos resultados de TGA pode verificar-se uma grande perda de massa <80 °C (~7,5%), indicativo do elevado grau de hidratação da superfície do material que contribui para o carácter hidrofílico. A esterificação da superfície com a remoção do CTAC por solvente, também pode ter dificultado ou até mesmo impedido a incorporação do organossilano durante a funcionalização.

Comparando os materiais Si1 e Si1' não se observaram diferenças significativas a nível estrutural e textural com adição de CTAC, apenas há uma diferença no grau de hidratação, visto que Si1 foi submetido a um passo de rehidroxilação, favorecendo o aumento do grau de hidratação, e consequente, uma funcionalização mais eficiente do organossilano. Aumentar a quantidade de organossilano poderá melhor o grau de oleofobicidade em ambos os materiais.

Para o material de sílica Si2'' observou-se um comportamento diferente. Este é o material preparado com maior área superficial específica e menor tamanho do poro, no entanto, não apresenta tão bons resultados ao nível da hidro/oleofobicidade como o Si1. A explicação pode estar no método de funcionalização utilizado. Neste método, a formação das nanopartículas, do poro e a imobilização do organossilano é realizada num único passo. Diferentes parâmetros teriam que ser estudados por forma a melhorar estas propriedades. Para além disso, a esterificação da superfície devido à remoção do CTAC por solvente diminuiu a reatividade da superfície deste material. No entanto, verificou-se, também, que se torna mais vantajoso manter o CTAC no material em vez de remove-lo com solvente, uma vez que as cadeias carbonadas longas promoveram também a hidrofobicidade, ao mesmo tempo que permitem excluir mais um passo reacional.

Posto isto, a partir da avaliação do grau de repelência à água e ao óleo foi possível verificar o desempenho destes novos materiais em termos de funcionalidade. As metodologias realizadas para a obtenção dos materiais Si1 e Si2'' e posterior funcionalização permitiram obter bons resultados em termos de síntese e propriedades hidrofóbicas.

Capítulo 6

Considerações finais

6. Considerações finais

Neste capítulo apresentam-se as conclusões gerais do trabalho desenvolvido.

A recuperação da sílica de valor acrescentado a partir da casca de arroz foi alcançada através de metodologias simples, rápidas e eficientes, que permitiram uma produção bem-sucedida de nanopartículas de sílica funcionais.

Os materiais de sílica Si1 e Si2' obtidas pelas metodologias 1 e 2, respetivamente, apresentaram uma considerável aglomeração das nanopartículas com uma morfologia quase esférica, reduzidas áreas superficiais específicas de 244 e 30 m²/g, volume total do poro de 0,349 e 0,120 cm³/g e predominantemente mesoporosos com um diâmetro médio do poro ~4,6-6,1 nm, respetivamente. Na tentativa de se enfatizar as propriedades texturais das nanopartículas de sílica utilizou-se o tensioativo catiónico, CTAC. Constatou-se que não ocorreram alterações significativas nas propriedades texturais dos materiais Si1' e Si1'', obtendo-se áreas superficiais específicas de 198 e 241 m²/g, volume total do poro 0,268 e 0,304 cm³/g e diâmetro médio do poro, aproximadamente, ~3,8 nm, valores ligeiramente inferiores ao material Si1. No entanto, para o material Si2'' observou-se uma alteração significativa nas propriedades texturais e, inclusive na morfologia comparativamente com o material Si2. Obteve-se uma área superficial específica de 497 m²/g, um volume total de poro de 0,497 cm³/g e um diâmetro médio do poro de 3,5 nm, permitiu ainda melhorar a dispersão das nanopartículas e obter uma morfologia mais homogénea.

Posteriormente, funcionalizaram-se as nanopartículas de sílica Si1, Si1', Si1'' e Si2'' com o organossilano F13 através do método *post-grafting* e co-condensação. A avaliação do grau de hidro/oleofobicidade nos materiais de sílica foi verificada através da medição do ângulo de contacto. A avaliação permitiu verificar que os materiais de sílica apresentaram propriedades hidrofóbicas (~127°) e quase oleofóbicas (~77°), sendo que um dos materiais obtidos apresentou superhidrofobicidade.

Constatou-se, que de uma forma geral, ocorreu uma eficiente funcionalização das nanopartículas preparadas a partir das diferentes metodologias com o organossilano F13.

Embora as propriedades obtidas em termos de textura e morfologia sejam inferiores, ou seja, tem-se nanopartículas com um tamanho de partícula e área superficial específica mais reduzido do que as nanopartículas de sílica obtidas pelos métodos convencionais, foi possível obter novos materiais funcionais com propriedades quase superhidrofóbicas e quase oleofóbicas. Estas características estão relacionadas

com proporção sílica:organossilano, e inclusive, com a reatividade da superfície da sílica (grupos silanol e água fisicamente adsorvida). Visto que, as nanopartículas obtidas revelaram bom desempenho e reatividade, estas propriedades podem ser melhoradas, por forma a aumentar o caráter superamfifóbico destes materiais.

Além disso, as reduzidas dimensões destes novos materiais pode ser indicativo de uma enorme vantagem na sua incorporação em diferentes substratos comparativamente com os materiais convencionais, por se apresentarem mais leves e finos.

Perspetivas de trabalho futuro

Foi possível transformar este resíduo subvalorizado num produto de valor acrescentado, com perspectivas de aplicação no domínio hidro/oleofóbico devido ao desempenho demonstrado por este resíduo, elevando o seu potencial como precursor alternativo na síntese de nanopartículas de sílica funcionais. A adaptação do método sol-gel a partir da solução de silicato de sódio foi uma das metodologias que demonstrou melhores resultados em termos de síntese e propriedades hidro/oleofóbicas. Uma vez que esta metodologia possibilita a formação de nanopartículas de sílica e porosidade e a funcionalização num único passo, revela-se bastante promissora para produção à escala piloto de nanopartículas de sílica superhidro/oleofóbicas.

Referências bibliográficas

- (1) DIRETIVA 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Abril de 2009. *J. Of. da União Eur.* **2009**.
- (2) Parikka, M. Global biomass fuel resources. *Biomass and Bioenergy* **2004**, 27, 613–620.
- (3) Mckendry, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresour. Technol.* **2002**, 83, 37–46.
- (4) Production of Fuels from Crops. Em *The Biofuels Handbook: Part 2 -Fuels from Cellulosic and Lignocellulosic Materials*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, Reino Unido, 2011.
- (5) Rabemanolontsoa, H.; Saka, S. Comparative study on chemical composition of various biomass species. *RSC Adv.* **2013**, 3, 3946–3956.
- (6) Vassilev, S. V.; Baxter, D.; Andersen, L. K.; Vassileva, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* **2010**, 89, 913–933.
- (7) Smeets, E.; Faaij, A.; Lewandowski, I.; Turkenburg, W. A bottom-up assessment and review of global bio-energy potentials to 2050. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2007**, 33, 56–106.
- (8) Jenkins, B. M.; Baxter, L. L.; Jr, T. R. M.; Miles, T. R. Combustion properties of biomass. *Fuel Process. Technol.* **1998**, 54, 17–46.
- (9) Olanders, B.; Steenari, B.-M. Characterization of ashes from wood and straw. *Biomass and Bioenergy* **1995**, 8, 105–115.
- (10) Knudsen, J. N.; Jensen, P. A.; Dam-johansen, K. Transformation and Release to the Gas Phase of Cl, K, and S during Combustion of Annual Biomass. *Energy & Fuels* **2004**, 18, 1385–1399.
- (11) Silica, some Silicates, Coal Dust and Para-Aramid Fibrils. Em *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans*; World Health Organization: Lyon, França, 1997.
- (12) Balakrishnan, M.; Batra, V. S.; Hargreaves, J. S. J.; Pulford, I. D. Waste materials – catalytic opportunities: an overview of the application of large scale waste materials as resources for catalytic applications. *Green Chem.* **2011**, 13, 16–24.
- (13) Mitani, N. Uptake system of silicon in different plant species. *J. Exp. Bot.* **2005**, 56, 1255–1261.
- (14) Ma, J. F.; Yamaji, N. Silicon uptake and accumulation in higher plants. *Trends Plant Sci.* **2006**, 11, 392–397.
- (15) Mansaray, K. G.; Ghaly, A. E. Determination of kinetic parameters of rice husks in oxygen using thermogravimetric analysis. *Biomass and Bioenergy* **1999**, 17, 19–31.
- (16) Chandrasekhar, S.; Satyanarayana, K. G.; Pramada, P. N.; Materials, B.; Promotion, T.; Govt, C.; Bhavan, N. Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk — an overview. *J. Mater. Sci.* **2003**, 38, 3159–3168.

- (17) Rice Market Monitor. *FAO, Food Agric. Organ.* **2014**, 8, 1–23.
- (18) Lin, K. S.; Wang, H. P.; Lin, C.-J.; Juch, C.-I. A process development for gasification of rice husk. *Fuel Process. Technol.* **1998**, 55, 185–192.
- (19) Khalil, N. M.; Hassan, E. M.; Shakdofa, M. M. E.; Farahat, M. Beneficiation of the huge waste quantities of barley and rice husks as well as coal fly ashes as additives for Portland cement. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, 20, 2998–3008.
- (20) Luan, T.; Chou, T.-C. Recovery of Silica from the Gasification of Rice Husks/Coal in the Presence of a Pilot Flame in a Modified Fluidized Bed. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29, 1922–1927.
- (21) Sun, L.; Gong, K. Silicon-Based Materials from Rice Husks and Their Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 5861–5877.
- (22) Liou, T.-H. Evolution of chemistry and morphology during the carbonization and combustion of rice husk. *Carbon N. Y.* **2004**, 42, 785–794.
- (23) Liou, T.-H.; Chang, F.-W.; Lo, J.-J. Pyrolysis Kinetics of Acid-Leached Rice Husk. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 568–573.
- (24) Mansaray, K. G.; Ghaly, A. E. Thermal degradation of rice husks in nitrogen atmosphere. *Bioresour. Technol.* **1998**, 65, 13–20.
- (25) Real, C.; Alcalá, M. D.; Criado, J. M. Preparation of Silica from Rice Husks. *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, 79, 2012–2016.
- (26) Yalçın, N.; Sevinç, V. Studies on silica obtained from rice husk. *Ceram. Int.* **2001**, 27, 219–224.
- (27) Chakraverty, A.; Mishra, P.; Banerjee, H. D. Investigation of combustion of raw and acid-leached rice husk for production of pure amorphous white silica. *J. Mater. Sci.* **1988**, 23, 21–24.
- (28) Wang, W.; Martin, J. C.; Fan, X.; Han, A.; Luo, Z.; Sun, L. Silica nanoparticles and frameworks from rice husk biomass. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4, 977–981.
- (29) Ahmaruzzaman, M.; Gupta, V. K. Rice Husk and Its Ash as Low-Cost Adsorbents in Water and Wastewater Treatment. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50, 13589–13613.
- (30) Amin, M. N.; Kaneco, S.; Kitagawa, T.; Begum, A.; Katsumata, H.; Suzuki, T.; Ohta, K. Removal of Arsenic in Aqueous Solutions by Adsorption onto Waste Rice Husk. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 8105–8110.
- (31) Xing, A.; Tian, S.; Tang, H.; Losic, D.; Bao, Z. Mesoporous silicon engineered by the reduction of biosilica from rice husk as a high-performance anode for lithium-ion batteries. *RSC Adv.* **2013**, 3, 10145–10149.
- (32) Iler, R. K. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: Chichester, Reino Unido, 1978.
- (33) Bhagiyalakshmi, M.; Yun, L. J.; Anuradha, R.; Jang, H. T. Utilization of rice husk ash as silica source for the synthesis of mesoporous silicas and their application

- to CO₂ adsorption through tren/tepa grafting. *J. Hazard. Mater.* **2010**, 175, 928–938.
- (34) Jang, H. T.; Park, Y.; Ko, Y. S.; Lee, J. Y.; Margandan, B. Highly siliceous MCM-48 from rice husk ash for CO₂ adsorption. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2009**, 3, 545–549.
- (35) Chumee, J.; Grisdanurak, N.; Neramittagapong, S.; Wittayakun, J. Characterization of AIMCM-41 Synthesized with rice husk silica and utilization as supports for platinum-iron. *Brazilian J. Chem. Eng.* **2009**, 26, 367–373.
- (36) Artkla, S.; Kim, W.; Choi, W.; Wittayakun, J. Highly enhanced photocatalytic degradation of tetramethylammonium on the hybrid catalyst of titania and MCM-41 obtained from rice husk silica. *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, 91, 157–164.
- (37) Khemthong, P.; Prayoonpokarach, S.; Wittayakun, J. Synthesis and characterization of zeolite LSX from rice husk silica. *J. Sci. Technol.* **2007**, 14, 367–379.
- (38) Kordatos, K.; Gavela, S.; Ntziouni, A.; Pistiolas, K. N.; Kyritsi, A.; Kasselouri-Rigopoulou, V. Synthesis of highly siliceous ZSM-5 zeolite using silica from rice husk ash. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 115, 189–196.
- (39) Panpa, W.; Jinawath, S. Synthesis of ZSM-5 zeolite and silicalite from rice husk ash. *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, 90, 389–394.
- (40) Yeletsky, P. M.; Yakovlev, V. A.; Mel'gunov, M. S.; Parmon, V. N. Synthesis of mesoporous carbons by leaching out natural silica templates of rice husk. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 121, 34–40.
- (41) Li, Y.; Lan, J. Y.; Liu, J.; Yu, J.; Luo, Z.; Wang, W.; Sun, L. Synthesis of Gold Nanoparticles on Rice Husk Silica for Catalysis Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, 54, 5656–5663.
- (42) Rajanna, S. K.; Kumar, D.; Vinjamur, M.; Mukhopadhyay, M. Silica Aerogel Microparticles from Rice Husk Ash for Drug Delivery. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, 54, 949–956.
- (43) Dutta, R.; Nagarjuna, T. V.; Mandavgane, S.; Ekhe, J. D. Ultrafast removal of cationic dye using agro- waste derived mesoporous adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53, 18558–18567.
- (44) Qu, Y.; Tian, Y.; Zou, B.; Zhang, J.; Zheng, Y.; Wang, L.; Li, Y.; Rong, C.; Wang, Z. A novel mesoporous lignin/silica hybrid from rice husk produced by a sol-gel method. *Bioresour. Technol.* **2010**, 101, 8402–8405.
- (45) Chen, H.; Wang, W.; Martin, J. C.; Oliphant, A. J.; Doerr, P. a.; Xu, J. F.; DeBorn, K. M.; Chen, C.; Sun, L. Extraction of Lignocellulose and Synthesis of Porous Silica Nanoparticles from Rice Husks: A Comprehensive Utilization of Rice Husk Biomass. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2013**, 1, 254–259.
- (46) Wang, W.; Martin, J. C.; Huang, R.; Huang, W.; Liu, A.; Han, A.; Sun, L. Synthesis of silicon complexes from rice husk derived silica nanoparticles. *RSC Adv.* **2012**, 2, 9036–9041.

- (47) Carmona, V. B.; Oliveira, R. M.; Silva, W. T. L.; Mattoso, L. H. C.; Marconcini, J. M. Nanosilica from rice husk: Extraction and characterization. *Ind. Crops Prod.* **2013**, 43, 291–296.
- (48) Noor-ul-Amin. A multi-directional utilization of different ashes. *RSC Adv.* **2014**, 4, 62769–62788.
- (49) Chiarakorn, S.; Areerob, T.; Grisdanurak, N. Influence of functional silanes on hydrophobicity of MCM-41 synthesized from rice husk. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2007**, 8, 110–115.
- (50) Akhionbare, W. N. A comparative evaluation of the application of agrowaste as construction material. *Int. J. Sci. Nat.* **2013**, 4, 141–144.
- (51) Okoronkwo, E. A.; Imoisili, P. E.; Olusunle, S. O. O. Extraction and characterization of Amorphous Silica from Corn Cob Ash by Sol-Gel Method. *Chem. Mater. Res.* **2013**, 3, 68–73.
- (52) Xuan, X.; Yue, C.; Li, S.; Yao, Q. Selective catalytic reduction of NO by ammonia with fly ash catalyst. *Fuel* **2003**, 82, 575–579.
- (53) Kuwahara, Y.; Ohmichi, T.; Kamegawa, T.; Mori, K.; Yamashita, H. A novel conversion process for waste slag- synthesis of a hydrotalcite-like compound and zeolite from blast furnace slag and evaluation of adsorption capacities. *J. Mater. Chem.* **2010**, 5052–5062.
- (54) Balakrishnan, M.; Batra, V. S.; Hargreaves, J. S. J.; Monaghan, A.; Pulford, I. D.; Rico, J. L.; Sushil, S. Hydrogen production from methane in the presence of red mud –making mud magnetic. *Green Chem.* **2009**, 11, 42–47.
- (55) Terzioglu, P.; Yucel, S. Synthesis of magnesium silicate from wheat: effects of parameters on structural and surface properties. *Bioresources* **2012**, 4, 5435–5447.
- (56) Soluble Silicates in Industry. Em *American Chemical Society and Monograph Series*; The Chemical Catalog company, Inc.: Nova Iorque, EUA, 1928.
- (57) Chapter 1. General Chemistry of Silica. Em *Porous Silica - its properties and use as support in column liquid chromatography*; Elsevier Scientific Publishing Company: Amsterdão, Holanda, 1979.
- (58) *Sol-gel science - the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press, Inc.: San Diego, EUA, 1990.
- (59) Silica. Em *Encyclopedia of Life Sciences*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, Reino Unido, 2010.
- (60) *Colloidal Silica: Fundamental and Applications*; Taylor & Francis Group, LLC: Boca Raton, EUA, 2006.
- (61) Valtchev, V.; Tosheva, L. Porous Nanosized Particles : Preparation , Properties , and Applications. *Chem. Rev.* **2012**, 113, 6734–6760.
- (62) Ciriminna, R.; Fidalgo, A.; Pandarus, V.; Ilharco, L. M.; Pagliaro, M.; Pais, A. R. The Sol – Gel Route to Advanced Silica-Based Materials and Recent Applications. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 6592–6620.

- (63) Introduction to Material Chemistry. Em *Molecular Chemistry of Sol-Gel Derived Nanomaterials*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, Reino Unido, 2009.
- (64) Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range 1. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62–69.
- (65) Baccile, N.; Babonneau, F.; Thomas, B.; Coradin, T. Introducing ecodesign in silica sol-gel materials. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8537–8559.
- (66) Wan, Y.; Zhao, D. On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2821–2860.
- (67) Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angew. Chemie* **2006**, *45*, 3216–3251.
- (68) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. C.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by liquid-crystal template mechanism. *Nature* **1992**, *359*, 710–712.
- (69) Beck, J. S.; Schmitt, K. D.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843.
- (70) IUPAC: Symbols and terminology for physicochemical quantities and units, Appendix II, Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, Part I. *Pure Appl. Chem.* **2001**.
- (71) Wu, S.-H.; Mou, C.-Y.; Lin, H.-P. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3862–3875.
- (72) Ren, Y.; Ma, Z.; Bruce, P. G. Ordered mesoporous metal oxides : synthesis and applications. *Chem Soc Rev* **2012**, *41*, 4909–4927.
- (73) Gérardin, C.; Reboul, J.; Bonne, M.; Lebeau, B. Ecodesign of ordered mesoporous silica materials. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4217–4255.
- (74) Kim, S.-S.; Pauly, T. R.; Pinnavaia, T. J. Non-ionic surfactant assembly of wormhole silica molecular sieves from water soluble silicates. *Chem. Commun.* **2000**, *10*, 835–836.
- (75) Shah, J.; Kim, S.-S.; Pinnavaia, T. J. A versatile pathway for the direct assembly of organo-functional mesostructures from sodium silicate. *Chem. Commun.* **2004**, *1*, 572–573.
- (76) Elimelech, H.; Avnir, D. Sodium-silicate route to submicrometer hybrid PEG@silica particles. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2224–2227.
- (77) Huo, Q.; Margolese, D. I.; Stucky, G. D. Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials. **1996**, *4756*, 1147–1160.
- (78) Huo, Q.; Margolese, D. I.; Stucky, G. D. Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1147–1160.
- (79) Van Der Voort, P.; Mathieu, M.; Mees, F.; Vansant, E. F. Synthesis of high-quality MCM-48 and MCM-41 by means of the gemini surfactant method. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8847–8851.

- (80) Sierra, L.; Guth, J.-L. Synthesis of mesoporous silica with tunable pore size from sodium silicate solutions and a polyethylene oxide surfactant. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 27, 243–253.
- (81) Setoguchi, Y. M.; Teraoka, Y.; Moriguchi, I.; Kagawa, S. Rapid Room Temperature Synthesis of Hexagonal Mesoporous Silica Using Inorganic Silicate Sources and Cationic Surfactants under Highly Acidic Conditions. *J. Porous Mater.* **1997**, 4, 129–134.
- (82) Boissière, C.; Larbot, A.; Prouzet, E. Synthesis of Mesoporous MSU- X Materials Using Inexpensive Silica Sources. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1937–1940.
- (83) Slowing, I. I.; Vivero-Escoto, J. L.; Trewyn, B. G.; Lin, V. S.-Y. Mesoporous silica nanoparticles: structural design and applications. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 7924.
- (84) A Versatilidade das Nano-Sílicas: da Catálise aos Têxteis Funcionais. *Sociedade Portuguesa da Química*. Setembro 2014.
- (85) Feng, L.; Li, S. H.; Li, Y. S.; Li, H. J.; Zhang, L. J.; Zhai, J.; Song, Y. L.; Liu, B. Q.; Jiang, L.; Zhu, D. B. Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1857–1860.
- (86) Marmur, A. The lotus effect: Superhydrophobicity and metastability. *Langmuir* **2004**, 20, 3517–3519.
- (87) Part I Concepts of Self-Cleaning Surfaces. Em *Self-Cleaning Materials and Surfaces: A Nanotechnology Approach*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, Reino Unido, 2013.
- (88) Contact Angle and Wetting Properties. Em *Surface Sciences*; Springer-Verlag: Berlim, Alemanha, 2013.
- (89) Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angew. Chemie* **2006**, 45, 3216–3251.
- (90) Osei-Prempeh, G.; Lehmler, H. J.; Miller, A. F.; Knutson, B. L.; Rankin, S. E. Fluorocarbon and hydrocarbon functional group incorporation into nanoporous silica employing fluorinated and hydrocarbon surfactants as templates. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, 129, 189–199.
- (91) Pereira, C.; Alves, C.; Monteiro, A.; Magén, C.; Pereira, a. M.; Ibarra, A.; Ibarra, M. R.; Tavares, P. B.; Araújo, J. P.; Blanco, G.; et al. Designing novel hybrid materials by one-pot co-condensation: From hydrophobic mesoporous silica nanoparticles to superamphiphobic cotton textiles. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 3, 2289–2299.
- (92) Zhang, X.; Shi, F.; Niu, J.; Jiang, Y.; Wang, Z. Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 621–633.
- (93) Jiang, T.; Guo, Z.; Liu, W. Biomimetic superoleophobic surfaces: focusing on their fabrication and applications. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 1811–1827.
- (94) Interpretation of Infrared Spectra: A Practical Approach. Em *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, Reino Unido, 2000.
- (95) Basic Principles. Em *IR and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*; Elsevier Inc.: Amesterdão, Holanda, 2011.

- (96) *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*; Taylor & Francis Group, LLC: Boca Raton, EUA, 2011.
- (97) Internal Reflection and ATR Spectroscopy. Em *Chemical Analysis*; John Wiley & Sons, Inc.: Chichester, Reino Unido, 2012.
- (98) *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Contents: Tables and Charts*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, Reino Unido, 2001.
- (99) Thermogravimetric Analysis. Em *Principles and Applications: Thermal Analysis*; Blackwell Publishing, Ltd: Reino Unido, 2008.
- (100) Thermogravimetry (TG). Em *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*; Kluwer Academic Publishers: Nova Iorque, E.U.A., 2004.
- (101) Liou, T.-H.; Wu, S.-J. Kinetics Study and Characteristics of Silica Nanoparticles Produced from Biomass-Based Material. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 8379–8387.
- (102) Chakraverty, A.; Mishra, P.; Banerjee, H. D. Investigation of thermal decomposition of rice husk. *Thermochim. Acta* **1985**, *94*, 267–275.
- (103) Osei-Prempeh, G.; Lehmler, H. J.; Rankin, S. E.; Knutson, B. L. Synthesis of fluoro-functionalized mesoporous silica and application to fluorophilic separations. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 530–538.
- (104) Bae, J. Y.; Jung, J. I.; Seo, S. J.; Bae, B. S. Formation and thermal-induced changes of mesostructures in fluorinated organosilicate films. *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *98*, 283–291.
- (105) Characterization of solids catalyst. Em *Handbook of heterogeneous Catalysis*; Wiley-VCH: Weinheim (Alemanha), 2008.
- (106) Physical adsorption and the characterization of porous adsorbents. Em *Principles of adsorption & adsorption processes*; John Wiley & Sons, Inc.: Boca Raton, EUA, 1984.
- (107) Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. *Pure Appl. Chem.* **1982**.
- (108) The scanning electron microscope. Em *Electron Microscopy and Analysis*; Taylor & Francis Group, LLC: Nova Iorque, EUA, 2001.
- (109) Electron Techniques. Em *Characterization of Materials*; John Wiley & Sons, Inc.: Boca Raton, EUA, 2003.
- (110) Verplanck, N.; Coffinier, Y.; Thomy, V.; Boukherroub, R. Wettability switching techniques on superhydrophobic surfaces. *Nanoscale Res. Lett.* **2007**, *2*, 577–596.
- (111) Surface Tension and Contact Angle: Application to Pure Substances. Em *Principles of Colloid and Surface Chemistry*; Marcel Dekker, Inc.: Nova Iorque, EUA, 1997.
- (112) Si, Y.; Guo, Z. Superhydrophobic Nanocoatings: From Materials to Fabrications and to Applications. *Nanoscale* **2015**, *7*, 5922–5946.

- (113) García, N.; Benito, E.; Guzmán, J.; de Francisco, R.; Tiemblo, P. Microwave versus conventional heating in the grafting of alkyltrimethoxysilanes onto silica particles. *Langmuir* **2010**, 26, 5499–5506.
- (114) He, D.; Ikeda-ohno, A.; Boland, D. D.; Waite, T. D. Synthesis and characterization of antibacterial silver nanoparticle-impregnated rice husks and rice husks ash. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47, 5276–5284.
- (115) Genieva, S. D.; Turmanova, S. C.; Dimitrova, a. S.; Vlaev, L. T. Characterization of rice husks and the products of its thermal degradation in air or nitrogen atmosphere. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2008**, 93, 387–396.
- (116) Park, B.-D.; Wi, S. G.; Lee, K. H.; Singh, A. P.; Yoon, T.-H.; Kim, Y. S. Characterization of anatomical features and silica distribution in rice husk using microscopic and micro-analytical techniques. *Biomass and Bioenergy* **2003**, 25, 319–327.
- (117) Rahman, I. A.; Ismail, J.; Osman, H. Effect of nitric acid digestion on organic materials and silica in rice husk. *J. Mater. Chem.* **1997**, 8, 1505–1509.
- (118) Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. *Pure Appl. Chem.* **1985**.
- (119) Möller, K.; Kobler, J.; Bein, T. Colloidal suspensions of nanometer-sized mesoporous silica. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 605–612.